



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

**JENNI ALANEN**  
**KAASUMOOTTORIN PAKOKAASUN PIENHIUKKASTEN**  
**FYSIKAALISET OMINAISUUDET**

Diplomityö

Tarkastajat: TkT Topi Rönkkö ja Pro-  
fessori Risto Raiko  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Luonnontieteiden tiedekunnan tiede-  
kuntaneuvoston  
kokouksessa 13.08.2014

# TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelma

**JENNI ALANEN: Kaasumoottorin pakokaasun pienhiukkasten fysikaaliset ominaisuudet**

Diplomityö, 76 sivua

Marraskuu 2014

Pääaine: Voimalaitos- ja polttotekniikka

Tarkastajat: TkT Topi Rönkkö ja Professori Risto Raiko

Avainsanat: pienhiukkaspäästöt, maakaasu, polttomoottori

Tässä työssä tutkittiin maakaasumoottorin kaasu- ja hiukkaspäästöjä keskittyen hiukkasten fysikaalisiin ominaisuuksiin. Mittaukset tehtiin maakaasukäyttöiseksi muokatulla henkilöauton bensiinimoottorilla, jonka kaasumaiset päästöt oli saatu vastaamaan voimalaitoskaasumoottorin kaasumaisia päästöjä. Moottorin päästöjä tutkittiin ilman jälkikäsitteilyjärjestelmiä ja SCR-pelkistyskatalysaattorin kanssa. Mittaukset suoritettiin yhteistyössä kolmen laboratorion kesken. Osallisina mittauksissa olivat TTY:n aerosolifysiikan laboratorio, VTT ja Ilmatieteen laitos.

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää kaasumoottorin hiukkaspäästön pitoisuus, hiukkasten koko ja syntyprosessi. Mittaukset toimivat samalla hyvänä lähtökohdana tulevien kaasumoottorimittausten suunnittelulle ja toteutukselle. Hiukkasten haihtuvuus- ja varausominaisuuksia sekä näytteen laimennuksen määrän vaikutusta hiukkasten pitoisuuteen mitattiin niiden syntyperän ja koostumuksen selvittämiseksi.

Mitattujen hiukkasten koko oli hyvin pieni, kaksihuippuisen hiukkaskokojakauman huiput olivat hiukkaskokojen 3–5 nm ja noin 10 nm kohdalla ja läpimitaltaan yli 10 nm hiukkasia oli vähän. Kokonaislukumääräpitoisuus moottorista oli vähäinen,  $2\text{--}35 \cdot 10^6 \text{ \#}/\text{cm}^3$  ja hiukkasten massapitoisuus jäi pieneksi suurten hiukkasten vähäisyyden vuoksi.

Syntyneiden hiukkasten ytimet ja hiukkasilla havaittu varaus olivat mittausten perusteella todennäköisesti syntyneet jo moottorin sylinterissä. Laimennusprosessin aikana ytimien päälle kondensoitui materiaalia, mahdollisesti erilaisia rikkiyhdisteitä ja hiilivetyjä, jos niiden osapaine laimennusprosessissa oli tarpeeksi suuri, eli jos laimennuskerroin oli tarpeeksi pieni. Osa kondensoituneesta materiaalista haihtui takaisin kaasufaasiin, kun aerosolinäyte lämmitettiin 265 °C:een.

Tämä oli ensimmäinen kerta, kun voimalaitoskaasumoottorin hiukkaspäästön varautuneisuutta on tutkittu tai alle 2 nm:n kokoisia hiukkasia maakaasumoottorin hiukkaspäästössä on mitattu. Myös havainto, että kaasumoottoripäästön hiukkaset eivät haihdu kokonaan 265 °C:ssa, vaan niiden koko ainoastaan pienenee, tehtiin ensimmäistä kertaa tässä tutkimuksessa.

## ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Environmental and Energy Technology

**JENNI ALANEN : Physical characteristics of exhaust fine particles from a natural gas engine**

Master of Science Thesis, 76 pages

November 2014

Major: Power Plants and Combustion Technology

Examiner: D.Sc. (Tech.) Topi Rönkkö and Professor Risto Raiko

Keywords: fine particle emission, natural gas, internal combustion engine

In this work the gaseous and particle emissions from a natural gas engine were investigated with the focus on physical properties of particles. The measurements were carried out using a passenger car petrol engine the gaseous emissions of which were made to resemble the gaseous emissions of a natural gas engine power plant. The emissions were investigated without exhaust after treatment and with an SCR catalyst. The measurements were performed in cooperation with three laboratories; the Aerosol Physics Laboratory at TUT, VTT and the Finnish Meteorological Institute.

The purpose of the research was to define the concentration, size distribution and origin of the particle emission from a natural gas engine. The study also acts as a good starting point for following measurement campaigns. The volatility and the electrical charge of the particles were measured in order to find their origin and composition.

The size of the particles measured was small. The particle size distribution was bimodal with the peaks at 3–5 nm and 10 nm and there were few particles with diameters larger than 10 nm. The total particle number concentration was  $2\text{--}35 \cdot 10^6 \text{ \#/cm}^3$  and the mass concentration was low because of the small number of large particles.

Based on the measurements, the core of the particles and the electrical charge detected on them were generated in the cylinder of the engine. During the sampling and the dilution process, some material concentrated on the cores, possibly sulfuric compounds and hydrocarbons. This happened if the partial pressure of the compounds was sufficiently high, or equivalently if the primary dilution ratio was sufficiently low. A part of the condensed material evaporated when the aerosol sample was heated to 265 °C.

This was the first time that the electrical charge of the particle emission of a natural gas engine power plant was investigated or particles under 2 nm in the particle emission of a natural gas engine was measured. Also the observation of particle size reduction at 265 °C rather than complete evaporation was made for the first time in this work.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston fysiikan laitoksella aerosolifysiikan laboratorion päästöryhmässä. Työ käsitti kokeellisen mittausdatan keräystä ja analysoinnin. Diplomityö tehtiin osana Controlling Emissions of Natural Gas Engine (CENGE) -hanketta, jonka diplomityöhön sisältyvässä vaiheessa tutkittiin voimalaitoskokoluokan maakaasumoottorin hiukkas- ja kaasumaisia päästöjä pääosin ilman pakokaasun jälkikäsittelyä.

Suuri kiitos kuuluu projektin rahoittajille Tekesille, Neste Oil:lle, AGCO Powerille, Wärtsilälle, Dinex Ecocatille, Dekatille, Suomi Analyticsille ja Viking Linelle. Gasumin kaasurahastoa kiitän saamastani apurahasta.

Diplomityön mittaukset tehtiin ryhmässä ja tahdon kiittää kaikkia mittaajia sekä niitä, jotka ovat muilla tavoin vaikuttaneet tämän työn valmistumiseen. Erityisesti haluan kiittää ohjaajaani diplomi-insinööri Erkkä Saukkoa, joka on jaksanut vastata kysymyksiini ja jonka kanssa käydyistä keskusteluista on ollut valtavasti apua diplomityötä tehdessäni. Tekniikan tohtori Topi Rönkköä haluan kiittää mielenkiintoisesta diplomityön aiheesta, hyvistä neuvoista sekä diplomityöni tarkastamisesta ja professori Risto Raikoa diplomityöni tarkastamisesta. Diplomi-insinööri Heino Kuuluvaista ja diplomi-insinööri Panu Karjalaista tahdon kiittää mittausavusta ja diplomi-insinööri Juha Harraa hiukkasten generoinnista kalibrointi- ja häviömittauksia varten.

Kati Lehtorannalle ja muulle VTT:n henkilökunnalle kuuluu kiitos muun muassa mittausinfrastruktuurin tarjoamisesta. Ilmatieteen laitosta haluan kiittää hyvästä yhteistyöstä. Aerosolifysiikan laboratorion johtajaa Jorma Keskistä tahdon kiittää hyvästä työpaikasta ja koko OQ-ryhmää viihtyisän työympäristön luomisesta.

Lopuksi kiitän rakasta avomiestäni Mikkoa, perhettäni ja ystäviäni tuesta ja kannustuksesta opintojeni aikana.

Brisbanessa 17.11.2014

Jenni Alanen

# SISÄLLYS

1. Johdanto . . . . .	1
2. Kaasumoottori . . . . .	3
2.1 Maakaasu ja sen käyttö . . . . .	4
2.2 Kaasumoottorin hiukkaspäästöt . . . . .	5
2.3 Kaasumoottorin kaasumaiset päästöt . . . . .	8
3. Pakokaasun aerosolihiukkaset . . . . .	9
3.1 Hiukkaskokojakauma . . . . .	9
3.2 Pakokaasun hiukkasten syntymekanismit . . . . .	11
3.3 Pienhiukkasten terveysvaikutukset . . . . .	11
3.4 Näytteenotto . . . . .	13
3.5 Päästöhiukkasten varaus . . . . .	14
3.6 Pakokaasun hiukkasten haihtuvuus . . . . .	17
3.7 Hiukkasten häviöt . . . . .	18
3.8 Hiukkaspäästökerroin . . . . .	19
4. Mittausmenetelmät . . . . .	20
4.1 Testimoottori . . . . .	20
4.2 Mittausjärjestely . . . . .	21
4.3 Mittalaitteet . . . . .	24
4.3.1 UCPC . . . . .	25
4.3.2 PSM . . . . .	26
4.3.3 Nano-SMPS . . . . .	28
4.3.4 EEPS . . . . .	29
4.3.5 ELPI . . . . .	30
4.3.6 Kaasujen mittalaitteet . . . . .	30
4.4 Näytteen käsittely, laimennus ja kuljetus . . . . .	31
4.5 Tulosten käsittely . . . . .	33
4.5.1 PSM:n tulosten käsittely . . . . .	34
4.5.2 Laimennuskerroin . . . . .	36
4.5.3 Hiukkashäviöiden korjaus . . . . .	36
4.5.4 Kokonaislukumääräpitoisuuden laskeminen ja päästökerroin . . . . .	37
4.5.5 Varausmittausten tulosten käsittely . . . . .	38
5. Tulokset ja pohdinta . . . . .	40
5.1 Pakokaasun hiukkaskokojakauma . . . . .	40
5.2 Hiukkaspitoisuudet . . . . .	47
5.3 Pakokaasun hiukkasten varautuneisuus . . . . .	50
5.4 Hiukkasten haihtuvuus . . . . .	53
5.5 Primäärilaimennuskertoimen vaikutus hiukkasiin . . . . .	56

5.6	Kaasusyöttöjen vaikutus pakokaasun hiukkaspitoisuuksiin . . . . .	59
5.7	Kaasumaisten päästöjen ja hiukkaspäästöjen yhteys . . . . .	60
5.8	Hiukkasten syntypaikka ja -tapa . . . . .	61
5.9	Laadullinen virhetarkastelu . . . . .	65
5.9.1	Voimalaitosmoottorivastaavuus . . . . .	65
5.9.2	Mittausjärjestelystä ja moottorin käynnistä johtuva virhe . . . .	66
5.9.3	Menetelmien puutteet ja kehitystarpeet . . . . .	67
6.	Yhteenveto . . . . .	68
	Lähteet . . . . .	70

## TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

$C_c$	Cunninghamin liukukorjauskerroin
$C$	Pitoisuus yksikössä til-ppm
$\bar{c}_i$	Keskimääräinen ionien terminen nopeus (m/s)
$D$	Hiukkasen diffuusiovakio
$d_p$	Hiukkasen halkaisija (nm, $\mu\text{m}$ , m)
$e$	Alkeisvaraus ( $1,602 \cdot 10^{-19}$ C)
$f_n$	$n$ kertaa varautuneiden lukumääräosuus
$EF$	Päästökerroin (Hiukkaset #/kWh, kaasumaiset g/kWh)
$k$	Ilman neutraloijaa ja neutraloijan kanssa mitattujen Nano-SMPS-jakaumien suhde
$k_b$	Boltzmannin vakio ( $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)
$K_E$	Coulombin vakio ( $9,0 \cdot 10^9$ Nm <sup>2</sup> /C <sup>2</sup> )
$M$	Moolimassa (kg/mol)
$m_i$	Ionin keskimääräinen massa (kg)
$N$	Hiukkasten lukumäärä yksikkötilavuudessa (#/cm <sup>3</sup> )
$N_i$	Ionien lukumäärä yksikkötilavuudessa
$n$	Varausten lukumäärä hiukkasessa
$L$	Siirtolinjan pituus (m)
$P$	ELPI+:n varaajan hiukkasten läpäisytodennäköisyys (lukumääräosuus)
$p$	Paine (Pa)
$R$	Yleinen kaasuvakio (8,314 J/Kmol)
$Re$	Reynoldsin luku
$Q$	Tilavuusvirtaus siirtolinjassa (m <sup>3</sup> /s)
$T$	Lämpötila (K)

$V$	Tilavuus (m <sup>3</sup> )
$RH$	Suhteellinen kosteus (%)
$\sigma$	Geometrinen keskihajonta
$\sigma_g$	Hiukkaskokojakauman geometrinen keskihajonta
$\eta$	Ilman dynaaminen viskositeetti (17,4·10 <sup>-6</sup> Pa s)
$\eta$	Moottorin hyötysuhde
$\eta_{diff}$	Siirtolinja läpäisytodennäköisyys diffuusiohäviöiden suhteen (lukumääräosuus)
AMS	Aerosolimassaspektrometri
CBD	Transientti Central Business District -ajosykli
CLD	Kemiluminesenssidetektor (engl. Chemiluminescence Detector)
CPC	Kondensatiohiukkaslaskuri (engl. Condensation Particle Counter)
CMD	Lukumäärämediaanihalkaisija (engl. Count Median Diameter)
CNG	Paineistettu maakaasu (engl. Compressed Natural Gas)
DR	Laimennuskerroin tai -suhde (engl. Dilution Ratio)
DMA	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto (engl. Differential Mobility Analyzer)
EEPS	Moottorin pakokaasun hiukkaskokoluokittelija (engl. Engine Exhaust Particle Sizer)
EGR	Pakokaasun takaisinkiertämissysteemi (engl. Exhaust Gas Recirculation)
ELPI	Sähköinen alipaineimpaktori (engl. Electrical Low Pressure Impactor)
FID	Liekki-ionisaatiodetektor (engl. Flame Ionization Detector)
HC	Hiilivety. Ks. THC



HRLPI	Korkearesoluutioinen alipaineimpaktori (engl. High Resolution Low Pressure Impactor)
HTDMA	Hygroskooppisuus-tandemliikkuvuusanalysointilaitteisto
ICRP	International Commission on Radiological Protection -malli
LNG	Nesteytetty maakaasu (engl. Liquefied Natural Gas)
MFC	Massavirtasäädin (engl. Mass Flow Controller)
NDIR	Infrapuna-analysointilaitteisto (engl. Non-Dispersive Infrared Analyser)
PDR	Primäärilaimennuskerroin (engl. Primary Dilution Ratio)
PSM	Hiukkaskoon kasvattaja (engl. Particle Size Magnifier)
SCR	Selektiivinen pelkistyskatalysointilaitteisto (engl. Selective Catalytic Reduction)
SMPS	Pyyhkäisevä liikkuvuusokoluokittelija (engl. Scanning Mobility Particle Sizer)
TD	Termodenuuderilaitteisto (engl. Thermodenuder)
THC	Kokonaishiilivetypäästö (engl. Total Hydrocarbons)

### **Alaindeksit**

CO <sub>2</sub>	Hiilidioksidi
pa	Polttoaine
kok	Kokonais-
N	Hiukkas-

# 1. JOHDANTO

Maakaasun käyttö on lisääntymässä esimerkiksi sen dieselöljyä pienempien hiilidioksidipäästöjen vuoksi. Pienemmät hiilidioksidipäästöt ovat suoraan seurausta sen pääasiallisen komponentin metaanin korkeasta vety-hiilisuhteesta. Lisäksi muun muassa liuskekaasutuotannon ja Venäjän ja Keski-Euroopan välisen uuden kaasuputken rakentamisen seurauksena maakaasun saatavuus Suomessa on parantunut. Samaan aikaan raakaöljyvarastot ehtyvät, mikä nostanee raakaöljyperäisten polttoaineiden hintaa.

Maakaasukäyttöiset moottorit ovat nykyisen tiedon valossa ympäristöystävällisempiä kuin perinteiset dieselmoottorit esimerkiksi pienempien hiukkaspäästöjen vuoksi, mutta siitä huolimatta nekin vaativat tekniikoita, joiden avulla niiden päästöt saadaan mahdollisimman alhaisiksi. Esimerkiksi metaanipäästön pienentäminen voi vaatia katalysaattoria. Hiukkasmassapäästö kaasumoottorissa on pieni verrattuna esimerkiksi perinteisiin dieselmoottoreihin johtuen vähäisemmästä noen muodostumisesta, mutta viimeaikaisissa tutkimuksissa on havaittu, että kaasukäyttöisten polttomoottorien hiukkaslukumääräpäästö etenkin kokoluokassa alle 100 nm ei välttämättä olekaan alhainen (Esim. Jayaratne *et al.*, 2009). Päästöperäiset pienhiukkaset voivat vaikuttaa haitallisesti ilmastoon sekä ihmisten terveyteen.

Kaasumoottorien pienhiukkasten lukumääräpäästöjä on tutkittu vielä vähän ja tutkimus on keskittynyt tähän mennessä lähinnä ajoneuvosovelluksiin. Vain pari tutkimusta on tehty liittyen voimalaitoskaasumoottoreihin. Esimerkiksi hiukkasten koosta, lukumäärästä, haihtuvuudesta, varautuneisuudesta, syntypaikasta ja koostumuksesta on vielä vähän tietoa.

Diplomityöni on osa CENGE-hanketta (Controlling Emissions of Natural Gas Engines), jonka tavoitteena on tuottaa uutta tietoa maakaasukäyttöisten suuren kokoluokan moottoreiden kaasumaisista päästöistä sekä hiukkaspäästöistä. Diplomityöni rajautuu hankkeen osaan, joissa tutkitaan pienhiukkaspäästöjä henkilöauton moottorista, joka on modifioitu vastaamaan päästöiltään suuren kokoluokan maakaasukäyttöistä moottoria. Minun osuuteni projektissa oli tehdä kirjallisuusselvitys hiukkasmittausjärjestelyä varten, asentaa mittalaitteet mittauslaboratorioon ja suorittaa mittaukset yhteistyössä muiden aerosolifysiikan laboratorion työntekijöiden kanssa sekä käsitellä mitattu data ja analysoida saatuja mittaustuloksia.

Koko projektin tarkoituksena on tuottaa tietoa voimalaitoskokoluokan maakaas-

sumoottoreiden päästöistä ja päästöjen hallintaan sopivista jälkikäsittelymenetelmistä. Projektin diplomityöhöni kuuluva osa antaa pohjan tälle työlle ja auttaa suunnittelemaan tulevia mittauksia sekä antaa ensimmäiset tiedot hiukkasten kokojakaumasta, koostumuksesta, lukumäärästä ja haihtuvuudesta sekä muista fysikaalisista ominaisuuksista. Päästöjen syntyprosessin ja ominaisuuksien tunteminen on tärkeää päästöjä alentavia tekniikoita kehitettäessä.

## 2. KAASUMOOTTORI

Kaasumoottori on polttomoottori, joka käyttää polttoaineenaan pääasiassa maakaasua, nestekaasuja tai biokaasua. Kaasumoottoreita on kulkuneuvojen teholuokasta voimalaitosten ja laivamoottorien teholuokkaan eli megawatteihin (Turunen ja Niemi, 2002) ja ne ovat joko kaksi- tai nelitahtisia.

Kaasumoottori voi olla puristussytytteinen, jolloin kaasun ja ilman seos sytytetään ruiskuttamalla sylinteriin tai sylinterin esikammioon puristustahdin lopussa pieni määrä dieseliä, tai kipinäsytytteinen, jolloin kaasun ja ilman seos sytytetään sytytystulpan avulla. Myös itsesytytys korkealla puristussuhteella on mahdollista (Bullock ja Olfert, 2014). Polttoaine voidaan syöttää pienipaineisena turboahtimen kompressorin imupuolelle tai hieman paineistettuna imukanavaan lähelle imuventtiiliä tai se voidaan ”ruiskuttaa” korkeapaineisena suoraan sylinteriin (Turunen ja Niemi, 2002).

Puristussytytteisen kaasumoottorin ilma-kaasuseos on yleensä laiha, ilmakerroin  $\lambda$  on tavallisesti noin kaksi. Ilmakertoimella tarkoitetaan poltossa käytetyn todellisen ilman ainemäärän ja teoreettisen eli stökiometrisen ilman ainemäärän suhdetta. Kipinäsytytteinen voi käydä sekä laihalla että stökiometrisellä seoksella. Laihan seoksen syttyminen varmistetaan syöttämällä esikammioon stökiometrinen tai rikas seos. Stökiometristä kaasumoottoria käytetään yleensä pienissä moottoreissa. Sen etuna on kolmitoimikatalysaattorin käyttömahdollisuus, mutta toisaalta se on nakutusherkempi (Turunen ja Niemi, 2002). Laihan seoksen etu on, että lämpötilahuiput jäävät matalammiksi ja siksi  $\text{NO}_x$ -päästöt pienemmiksi (Woodyard, 2009).

Maakaasumoottorilla voidaan saavuttaa korkeampi vääntö ja teho sekä pienemmät päästöt kuin bensiinimoottorilla maakaasun korkeamman oktaaniluvun ja sitä kautta moottorin korkeamman mahdollisen puristussuhteen vuoksi ja pienemmät hiilidioksidipäästöt kuin dieselmoottorilla suuren vety-hiilisuhteen vuoksi (Cho ja He, 2007). Verrattuna raskaalla polttoöljyllä käyvään laivamoottoriin maakaasukäyttöisen laivamoottorin  $\text{NO}_x$ -päästöt ovat vain 10–15 % ja  $\text{CO}_2$ -päästöt noin 80 %. Maakaasukäyttöisen laivamoottorin  $\text{SO}_2$ -päästöt ovat lähes olemattomat (Woodyard, 2009).

Moottoria, joka voi käydä sekä dieselillä että maakaasulla kutsutaan DF- eli rinnakkaispolttoainemoottoriksi (engl. Dual Fuel). DF-moottorin sytytys tapahtuu yleensä pienellä määrällä dieseliä ja kaasu syötetään sylinteriin imutahdin aikana

imukanavan kautta. Kaasu voidaan syöttää myös suoraan sylintereihin korkeapaineisena. Kaasu-dieselteknologiaa käyttävää moottoria voidaan käyttää myös raskaalla polttoöljyllä (Woodyard, 2009).

Tässä työssä on keskitytty kipinäsytytteisiin, laihalla seoksella käyviin maakaasumoottoreihin. Voimalaitoskaasumoottorit, joita tässä tutkimuksessa pyritään tarkastelemaan, ovat kipinäsytytteisiä laihaseosmoottoreita, jotka käyvät ainoastaan kaasulla. Kaasu sekoitetaan ilmaan ennen imuventtiileitä. Imuvaiheen aikana kaasu syötetään vähän myös pieneen esikammioon, jonne näin aikaansaadaan rikkaampi kaasu-ilmaseos. Puristusvaiheen lopuksi sytytetään sytytystulpalla esikammion kaasu-ilmaseos, joka sitten sytyttää sylinterin kaasu-ilmaseoksen.

## 2.1 Maakaasu ja sen käyttö

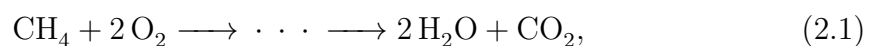
Maakaasu on pääasiassa metaanista koostuva kaasumainen fossiilinen polttoaine, jota saadaan poraamalla maakaasu- tai öljyesiintymistä ja nykyisin myös liuskekivestä. Yleisimmin Suomessa käytetty venäläinen maakaasu on erittäin metaanipitoista. Muita maakaasuesiintymiä on Lähi-Idässä, Norjassa ja Pohjois-Amerikassa (Energiateollisuus, 2014). Maakaasun osuus primäärienergian käytöstä Suomessa on 8–10 % ja sitä käytetään erityisesti kaukolämmön ja sähkön yhteistuotannossa (Tilastokeskus, 2014).

Maakaasua on saatavilla maakaasuputkistoista, nesteytettynä nesteytetyksi maakaasuksi eli LNG:ksi (engl. Liquefied Natural Gas) tai puristettuna puristetuksi maakaasuksi eli CNG:ksi (engl. Compressed Natural Gas) (Woodyard, 2009). Taulukossa 4.5 on neljältä eri kaasukentältä peräisin olevan maakaasun koostumus. Kaikista näistä lähteistä peräisin olevan maakaasun pääkomponentti on metaani, mutta pitoisuuksissa ja sen seurauksena muun muassa lämpöarvoissa on suuria vaihteluita.

Taulukko 2.1: Maakaasun koostumuksen vaihtelu lähteittäin. <sup>1)</sup> Suomen Kaasuyhdistys (2010), <sup>2)</sup> Hajbabaei *et al.* (2013)

Kaasukenttä	Venäjä <sup>1</sup>	Norja <sup>1</sup>	USA Kansas <sup>1</sup>	USA Texas <sup>2</sup>
Metaani CH <sub>4</sub> (%)	98	93,2	84,1	96
Etaani C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%)	0,8	3,7	6,7	1,8
Propani C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	0,2	0,4	0,3	0,4
Butaani C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (%)	0,02	0,5	0	0,15
Typpi N <sub>2</sub> (%)	0,9	1,6	8,4	0,7
Hiilidioksidi CO <sub>2</sub> (%)	0,1	0,6	0,8	0,95

Metaanin kokonaispalamisreaktio on



jonka välipalamistuotteina esiintyvät pääasiassa metyyliiradikaali  $\text{CH}_3$ , formaldehydi  $\text{CH}_2\text{O}$ , formyyliradikaali  $\text{HCO}$  ja hiilimonoksidi  $\text{CO}$ . Metaanin palamismekanismi on melko monimutkainen, eikä siis etene suoraviivaisesti kokonaispalamisreaktion 2.1 mukaisesti. Paljon muitakin kuin edellä mainittuja komponentteja voi palamisen olosuhteista riippuen esiintyä palamistuotteissa ja välipalamistuotteissa. Etenkin palamisen alhainen lämpötila tai happiköyhät olosuhteet aiheuttavat esimerkiksi etaanin  $\text{C}_2\text{H}_6$  ja eteenin  $\text{C}_2\text{H}_4$  muodostumista (Kilpinen, 2002).

## 2.2 Kaasumoottorin hiukkaspäästöt

Maakaasu ei sisällä aromaattisia hiilivetyjä ja se sisältää vain vähäisiä määriä esimerkiksi rikkiyhdisteitä ja hiili–hiili-sidoksia, mistä johtuu että kaasumoottoreissa syntyy vähemmän nokea kuin dieselmoottoreissa (Hajbabaei *et al.*, 2013). Voimalaitoskokoluokan kaasumoottoreiden hiukkaspäästöjä on tutkittu vielä vähän, mutta maakaasukäyttöisten linja-autojen hiukkaspäästöistä on useampia tutkimuksia. Kaasumoottorien päästämien hiukkasten massa on hyvin pieni, mutta pienempiä hiukkaskokoja painottava hiukkaslukumääräpäästö voi moottorista ja ajotilanteesta riippuen olla merkittävä.

Voimalaitoskaasumoottorin hiukkasten geometrisen keskihalkaisijan on mitattu olevan noin 35 nm ja pitoisuuden pakokaasussa täydellä kuormalla noin  $3 \cdot 10^5 \text{ \#/cm}^3$  (Quillen *et al.*, 2008). Lukumäärämediaanihalkaisijan (CMD, engl. Count Median Diameter) on myös mitattu olevan välillä 20–60 nm ja maksimipitoisuuden noin  $1 \cdot 10^7 \text{ \#/cm}^3$  (Ristovski *et al.*, 2000).

Quillen *et al.* (2008) tutkivat kipinäsytytteisen voimalaitosmaakaasumoottorin hiukkasmassa- ja hiukkaslukumääräpäästöjä sekä kaasumaisia päästöjä. Voimalaitosmoottoria, jonka teho oli 298 kW, ajettiin täydellä kuormalla. Käytetty hiukkaskokomittalaite mittasi hiukkaskokoväliä 8 nm –1  $\mu\text{m}$ . Kirjoittajat arvioivat havaitsemiensa yli 300 nm kokoisten hiukkasten olevan peräisin voiteluöljystä.

Ristovski *et al.* (2000) mittasivat kahden suuren (tehoiltaan 1082 kW ja 525 kW) kipinäsytytteisen maakaasumoottorin hiukkaskokojakaumaa ja lukumäärää sekä kaasumaisia päästöjä ajaen moottoria tasaisella teholla 35 %, 50 %, 65 %, 80 % ja 100 % täydestä tehosta. Heidän hiukkaskokomittalaitteidensa mitta-alue ulottui kokovälille 15 nm–30  $\mu\text{m}$ . Yli 0,5  $\mu\text{m}$ :n kokoisia hiukkasia moottori ei tuottanut lähes lainkaan. Hiukkaslukumääräpitoisuus vaihteli välillä  $2 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^7 \text{ \#/cm}^3$  riippuen moottorista ja ajotilanteesta, ja suurin pitoisuus saavutettiin ajettaessa moottoria täydellä teholla.

Verrattuna dieselkäyttöisiin linja-autoihin maakaasubussien päästämä hiukkasmassa on vähäinen. Hiukkaslukumääräisesti päästö on kuitenkin suurin piirtein yhtä suuri tai suurempi kuin dieselbussien, etenkin kiihdytettäessä tai korkealla kuormalla ajettaessa (Esim. Jayaratne *et al.*, 2008, Jayaratne *et al.*, 2010 ja Hallquist

*et al.*, 2013). Kaasubussin päästön hiukkaskokojakauman huippu on välillä 4–17 nm ja hiukkaspäästökerroin on luokkaa  $10^{14}$  #/km.

Hajbabaei *et al.* (2013) tutkivat kolmen maakaasukäyttöisen linja-auton päästöjä transientin ajosyklin yli sekä maakaasun koostumuksen vaikutusta niihin. Yksi moottoreista oli stökiometrinen ja kaksi laihaseosmoottoria, ja kaikki olivat kipinäsytytteisiä. Moottorit olivat varustettu pakokaasun jälkikäsitteilylaitteilla; stökiometrisen moottorin yhteydessä oli kolmitoimikatalysaattori ja pakokaasun takaisinkierätysjärjestelmä (EGR) ja laihaseosmoottoreiden perässä oli hapetuskatalysaattori. Heidän käyttämiensä kahden hiukkasten lukumääräkomittalaitteiden mitausalueet olivat 4–70 nm ja 6–423 nm ja kokojakauman lisäksi he mittasivat hiukkasten massaa sekä lukumäärää. Hiukkaskoon huippu asettui välille 4,8–10 nm, mutta heidän mittaamistaan hiukkaskokojakaumista on tulkittavissa, että osan päästön hiukkasista halkaisija on jopa alle 4 nm. Pääasiallinen hiukkaslähde maakaasumoottoreissa vaikuttaa heidän mukaansa olevan voiteluöljy. Mitattu hiukkasmassa oli erittäin alhainen, suurimmillaan noin 3 mg/km, ja havaittujen hiukkasten lukumäärä oli moottorista ja maakaasun koostumuksesta riippuen  $1,2\text{--}6,8 \cdot 10^{12}$  #/km.

Hallquist *et al.* (2013) tutkivat ohi kiihdyttävien maakaasubussien hiukkaspäästöjä. Osa linja-autojen moottoreista oli varustettu EGR:llä. Hiukkaskoon lukumäärähuippu hiukkaskokoalueella 5,6–560 nm mitattiin olevan 10 nm ja massakokojakaumalla mitattiin olevan huiput 25 nm:ssä ja 125 nm:ssä (oletettu yksikkötiheys, pallomaiset hiukkaset). Hiukkaspäästökerroin oli  $7,8 \pm 5,7 \cdot 10^{15}$  #/kg<sub>pa</sub> eli keskimäärin  $40 \cdot 10^{14}$  #/km. Päästökerroin oli pienempi linja-autoille, joiden moottorit oli varustettu EGR:llä.

Jayaratne *et al.* (2012) tutkivat neljän CNG-bussin hiukkaspäästöjä transientissa ajossa ja vakioilanteessa (engl. steady-state) alustadynamometrissä. Linja-autot oli varustettu hapetus- tai kolmitoimikatalysaattorilla. Hiukkasten lukumääräpitoisuutta tutkittiin hiukkaskoosta 7 nm alkaen ja kokojakaumaa kokovälillä 4–120 nm. CMD oli 17 nm. Hiukkasten lukumääräpäästönopeus täydellä teholla ajettaessa  $2,2 \cdot 10^{12}\text{--}8,5 \cdot 10^{13}$  #/s moottorista riippuen. Transienttisyklin selvästi suurimmat lukumääräpäästönopeudet  $2\text{--}3 \cdot 10^{14}$  #/s syntyivät kiihdytyksissä. Myös Jayaratne *et al.* (2010) havaitsivat hiukkaspäästöjen syntynopeuden olevan huomattava kiihdytyksessä (yli  $1 \cdot 10^{14}$  #/s). He mittasivat mm. alustadynamometrillä 13:n eri-ikäisen maakaasubussin päästöjä. Vakionopeudella 80 km/h hiukkasten päästökertoimeksi mitattiin  $5,4 \cdot 10^{14}$  #/km.

Jayaratne *et al.* (2009) mittasivat 13:n maakaasukäyttöisen bussin ja yhdeksän dieselbussin hiukkas- ja kaasumaisia päästöjä alustadynamometrillä neljällä kuormalla. Hiukkasten lukumäärä ja kokojakauma mitattiin kokovälillä 5 nm–4 µm. Hiukkasmassapäästön mitattiin olevan alle 1 % mitattujen dieselbussien hiukkasmassapäästöstä kaikilla kuormilla. Maakaasubussit oli varustettu hapetus- tai kolmi-

toimikatalysaattorilla ja dieselbusseissa ei ollut pakokaasun jälkikäsittelyä. CMD:ksi kaasubussien hiukkaspäästölle mitattiin noin 11 nm ja kokonaiskonsentraatioksi luokkaa miljoona hiukkasta kuutiosenttimetrissä. Maakaasubussien hiukkaspäästökerroin oli noin  $0,1\text{--}10\cdot 10^{14}$  #/km kuormasta riippuen.

Holmén ja Qu (2004) vertasivat kaasubussien ja hapetuskatalysaattorilla varustettujen dieselbussien hiukkaspäästöjä transienttiajossa. Keskimääräinen hiukkasten lukumääräpitoisuus syklistä riippuen kaasubusseilla oli noin  $6\text{--}20\cdot 10^3$  #/cm<sup>3</sup>. Sekä lukumäärä- että massapitoisuudet olivat kaksi kertaluokkaa suuremmat dieselbusseilla kuin kaasubusseilla. Hiukkasten lukumäärän ja kokojakauman mittaamiseen käytettiin mittalaitetta, jonka alin katkaisuraja oli 29 nm. Suuri pitoisuus alinta katkaisurajaa pienempiä hiukkasia on voinut jäädä havaitsematta, eli mahdollisesti suurin osa kaasumoottorien päästämistä hiukkasista.

Maakaasukäyttöisten linja-autojen pakokaasun hiukkasten haihtuvuutta on tutkittu muutamassa tutkimuksessa termodenuuderin avulla. Kyseisen laitteen toiminta on selitetty tarkemmin kappaleessa 4 Mittaukset ja menetelmät. Jayaratne *et al.* (2008) mittasivat mittauspaikan ohi kiihdyttävien maakaasukäyttöisten linja-autojen hiukkaspäästöjä tiensivussa. Suurin osa (80 %) hiukkasista haihtui 300 °C:ssä, mutteivät kuitenkaan kaikki. Erityisen kiinnostava kysymys kirjoittajien mukaan on, miksi kaikki hiukkaset eivät haihdu näytettä lämmitettäessä (Jayaratne *et al.*, 2008).

Jayaratne *et al.* (2012) tarkastelivat tarkemmin haihtuvuutta muuttamalla termodenuuderin lämpötilaa. Hiukkasista 85 % haihtui 100 °C:ssä ja 98 % 250 °C:ssä. Haihtuminen alkoi jo 40 °C:ssä, ja oli suurinta 80 °C:ssä. Pääosin haihtuminen tapahtui alle 150 °C:een lämpötilassa. Hiukkaskokojakauman muoto oli samanlainen haihtuville ja haihtumattomille hiukkasille ja kirjoittajien arvion mukaan haihtumattomat hiukkaset olivat voiteluaineperäisiä.

Maakaasubussien hiukkasmassapäästöön ei maakaasun koostumuksella ole huomattu olevan vaikutusta, mutta hiukkaslukumääräpäästö (mitattu kokoväliä 2,5 nm – yli 3 µm) on hieman alhaisempi maakaasuilla, joiden metaanipitoisuus on matalampi eli jotka sisältävät enemmän metaania raskaampia hiilivetyjä (Hajbabaei *et al.*, 2013). Näin ollen hiukkaslukumääräpäästöjen mittaustulokset eivät ole yleistettävissä tai täysin vastaavat moottoreille, joissa poltetaan koostumukseltaan erilaista maakaasua.

Voiteluöljy on mainittu hiukkasten lähteeksi useissa kaasumoottoritutkimuksissa. Voiteluöljy saattaa kulkeutua moottorin sylinteriin tai pakokaasuihin männänrenkaiden läpi tai pakoventtiilin kautta.

Näytteenotolla ja laimennuksella voi olla suurikin vaikutus hiukkasten lukumäärään ja kokoon. Tässä esiteltyjen tutkimusten tekijöiden laimennus- ja näytteenottojärjestelmät eroavat toisistaan ja aerosolifysiikan laboratoriossa TTY:llä yleisesti



käytettävistä menetelmistä.

## 2.3 Kaasumoottorin kaasumaiset päästöt

Vaikka tässä diplomityössä ei keskitytäkään kaasumoottorin kaasumaisiin päästöihin, on tähän koottu kirjallisuudesta muutamia havaintoja niistä ja niiden suuruudesta. Ristovski *et al.* (2000):n mittaaman voimalaitoskaasumoottorin CO- ja NO<sub>x</sub>-päästöt olivat alhaiset, 5,53 g/kWh ja 3,33 g/kWh tai yksikössä ppm noin 410 ppm CO:a ja 210 ppm NO<sub>x</sub>:a. Quillen *et al.* (2008):n mittasivat voimalaitosmaakaasumoottorin hiukkasmassa- sekä kaasumaisia päästöjä ja vertasivat niiden käytöstä toisiinsa. Tutkijoiden yllätykseksi hiukkasmassapäästön kasvaessa NO<sub>x</sub>-päästöt kasvoivat ja CO-päästöt pienenivät.

Maakaasu- ja dieselbussien kaasumaisten päästöjen eroja on vertailtu tutkimuksessa Jayaratne *et al.* (2009). Mitattujen kaasubussien CO<sub>2</sub>-päästöt olivat noin 80 % dieselbussien CO<sub>2</sub>-päästöistä. NO<sub>x</sub>-päästöissä ei ollut merkittävää eroa maakaasu- ja dieselbussien välillä.

Stettler *et al.* (2014) mittasivat hiukkas- ja kaasumaisia päästöjä dieselmoottorista, joka oli muutettu käymään dieselin ja maakaasun seoksella. DF-moottori, jossa moottorin tuottamasta energiasta 0–60 % tuotetaan maakaasulla ja loput dieselillä, päästi 34–73 % vähemmän NO<sub>x</sub>:a kuin sama moottori vain dieselillä käydessään. Kokonaiskasvihuonekaasupäästöt pienenivät hyvin vähän dieseliä maakaasulla korvattaessa, sillä palamattoman metaanin päästö (0–30 % sylinteriin syötetyn metaanin määrästä) vei suuren osan siitä hyödystä, mikä saavutettiin CO<sub>2</sub>-päästön pienene- misenä. CO-päästö oli noin jopa noin kymmenkertainen DF-moottorissa verrattuna dieselmoottoriin.

### 3. PAKOKAASUN AEROSOLIHUUKKASET

Aerosoli on kaasun ja siinä leijuvien kiinteiden tai nestemäisten hiukkasten seos. Hiukkasten koko on välillä 2 nm – yli 100  $\mu\text{m}$  (Hinds, 1999) tai välillä 1 nm – 100  $\mu\text{m}$  (Baron ja Willeke, 2005). Hiukkanen on pieni erillinen kiinteä tai nestemäinen kappale, jonka tiheys on usein lähellä sen materiaalin tiheyttä (Baron ja Willeke, 2005). Lähestyttäessä nanometrin luokkaa herää kysymys, ovatko havaitut hiukkaset hiukkasia, vai suuria molekyyliä, ioneja tai molekyyliklustereita.

Tässä työssä käytetään aerosolihiukkasen määritelmänä sen kykyä kasvaa kondensaatiolla eli kyky toimia kondensaatioytimenä. Tätä määritelmää käytettäessä myös yksittäinen molekyyli voi olla hiukkanen, jos se kasvaa kondensaatiolla. Hiukkasia, jotka ovat kooltaan alle 2,5  $\mu\text{m}$ , kutsutaan pienhiukkasiksi ja hiukkasia, joiden halkaisija on 1–100 nm, kutsutaan nanohiukkasiksi (Baron ja Willeke, 2005). Tämä kokoluokka on tämän työn kannalta oleellisin.

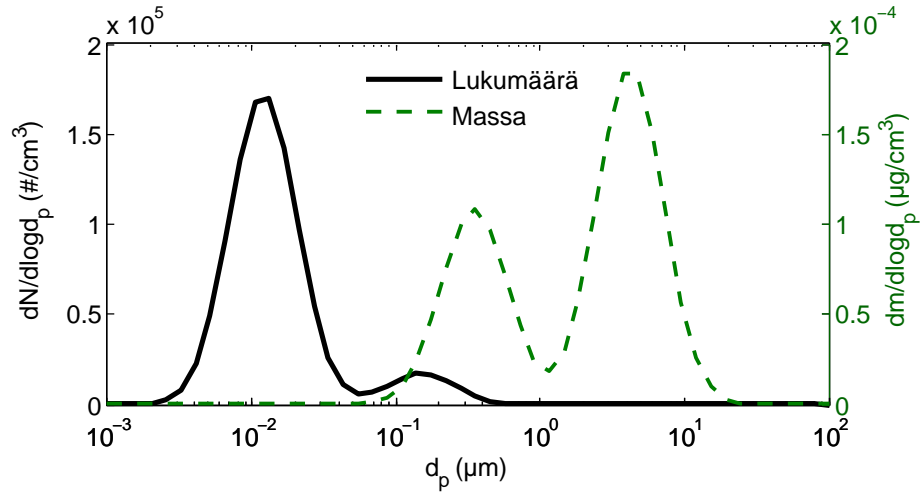
#### 3.1 Hiukkaskokojakauma

Suurin osa aerosoleista on polydispersejä, mikä tarkoittaa, että aerosolin hiukkaset ovat keskenään erikokoisia. Joskus saman aerosolin hiukkasten ko’oilla voi olla useiden suuruusluokkien ero. Tämä syy on aerosolien hiukkaskokojakauman kuvaamiseen käytetyn lognormaalijakauman taustalla (Hinds, 1999). Lognormaalin jakauman on havaittu sopivan parhaiten empiiriseen dataan hiukkasten kokojakaumasta. Lukumäärähiukkaskokojakauma esitetään yleensä siten, että y-akselilla on  $dN/d\log d_p$ , missä  $N$  on hiukkasten lukumäärä yksikkötilavuudessa ja  $d_p$  on hiukkaskoko. Tällä tavoin hiukkaskokojakauman pinta-ala kuvaa hiukkasten kokonaislukumäärää eli kaiken kokoisten hiukkasten lukumäärää yksikkötilavuudessa. Vastaavasti massahiukkaskokojakauma esitetään siten, että y-akselilla on  $dm/d\log d_p$ , missä  $m$  on hiukkasten massa yksikkötilavuudessa (John, 2005).

Lognormaali jakauma hiukkasten lukumäärälle voidaan esittää kolmen tunnusluvun eli hiukkasten kokonaislukumäärän  $N_{\text{kok}}$ , lukumäärämediaanihalkaisijan  $CMD$  ja jakauman geometrisen keskihajonnan  $\sigma_g$  avulla seuraavasti (John, 2005):

$$dN = \frac{N_{\text{kok}}}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_g} \exp \left( \frac{-(\log d_p - \log CMD)^2}{2(\log \sigma_g)^2} \right) d\log d_p. \quad (3.1)$$

Kun hiukkaset ovat kooltaan ja pitoisuudeltaan lognormaalisti jakautuneet, CMD



Kuva 3.1: Kolmimoodinen hiukkasjakauma lukumäärälle ja massalle. Moodien lukumääräpitoisuudet ovat  $1 \cdot 10^5$   $\#/\text{cm}^3$ ,  $1 \cdot 10^4$   $\#/\text{cm}^3$  ja  $10$   $\#/\text{cm}^3$  pienimmästä hiukkaskoosta suurimpaan. Piirretty lähdeä Kittelson (1998) mukaillen.

on yhtäsuuri hiukkasten geometrisen keskihalkaisijan kanssa.

Saman aerosolin lukumääräkokojakaumaa ja massakokojakaumaa tarkasteltaessa voi huomata niiden moodien huippujen olevan eri hiukkaskoon kohdalla. Lukumääräjakauma korostaa pienimpiä hiukkasia, kun taas massajakaumassa näkyvät selvimmän suurimmat hiukkaset, joilla kertyy helpommin suuri määrä massaa jo pienestä lukumäärästä (Kittelson, 1998). Kuvassa 3.1 hiukkasten lukumääräpitoisuus eri moodeissa on  $1 \cdot 10^5$   $\#/\text{cm}^3$ ,  $1 \cdot 10^4$   $\#/\text{cm}^3$  ja  $10$   $\#/\text{cm}^3$ . Hiukkaskooltaan pienimmässä moodissa on selvästi eniten hiukkasia, mutta vain muutama hiukkaskooltaan suurempi hiukkanen dominoi silti massajakaumaa. Myös huipun erikohtaisuus on nähtävissä kuvassa; keskimmäisen moodin huippu on lukumääräkokojakaumaa tarkasteltaessa hiukkaskoon  $150$  nm kohdalla, mutta massakokojakaumaa tarkasteltaessa noin  $355$  nm.

Hiukkaskokoa mittaavat laitteet mittaavat yleensä jotakin hiukkaskoosta riippuvaa suuretta, josta hiukkasen koko voidaan laskea, eivät suoraan hiukkasen halkaisijaa. Muun muassa hiukkasen muoto ja tiheys vaikuttavat siihen, kuinka hyvin mittalaitteen ilmaisema hiukkaskoko ja hiukkasen fyysinen koko vastaavat toisiaan. Liikkuvuuskoko tarkoittaa sellaisen pallomaisen kerran varatun hiukkasen halkaisijaa, jolla on sama sähköinen liikkuvuus kuin tarkasteltavalla hiukkasella. Aerodynaaminen koko tarkoittaa puolestaan sellaisen yksikkötiheyksisen (veden tiheys  $1000$   $\text{kg}/\text{m}^3$ ) pallomaisen hiukkasen halkaisijaa, jonka putoamisnopeus on sama kuin kyseessä olevalla hiukkasella (Hinds, 1999).

### 3.2 Pakokaasun hiukkasten syntymekanismit

Hiukkasten kokojakaumassa voi olla yksi tai useampi moodi. Perinteisesti ilmakehässä esiintyvän aerosolin tai esimerkiksi dieselmoottorin hiukkaspäästön hiukkaskokojakauman moodit on jaettu nukleaatiomoodiin, akkumulaatio- tai nokimoodiin ja karkeaan moodiin kokonsa ja muodostumistapansa mukaan (John, 2005 ja Kittelson, 1998).

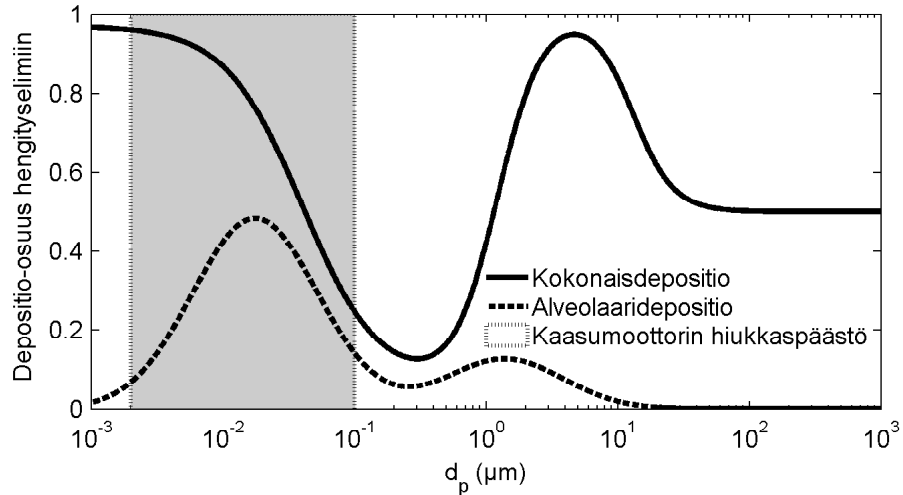
Moottoriajoneuvon päästöjen ajatellaan perinteisesti syntyvän kahdella tavalla, joko epätäydellisen palamisen seurauksena moottorin sylinterissä tai sen ulkopuolella pakokaasun laimentuessa ja viilentyessä (Esim. Maricq, 2006). Lisäksi pakokaasussa on läpimitaltaan yli 1  $\mu\text{m}$ :n kokoisia karkean moodin hiukkasia, jotka ovat takaisin pakokaasuun irronneita moottorin rakenteisiin kerääntyneiden nokihiukkasten ryppäitä (Kittelson, 1998). Akkumulaatio- eli nokimoodi syntyy dieselmoottorissa paikallisesti polttoainerikkailla alueilla ja sen hiukkasten läpimitta on noin 50–1000 nm. Nukleaatiohiukkaset muodostuvat laimennus- ja viilenemisprosessin aikana ympäristössä tai näytteenotossa. Esimerkiksi dieselmoottorin päästön nukleaatiohiukkasten on perinteisesti ajateltu syntyneen rikkihappo-vesi-nukleaatiolla, ja kasvaneen hiilivetyjen kondensaatiolla. Kooltaan nukleaatiomoodin hiukkaset ovat noin 5–50 nm (Kittelson, 1998). Rikkihapon nukleaatiolla syntyneen ja kondensaatiolla kasvaneen hiukkasen tilavuudesta vain pieni osa on rikkihappoa (Shi ja Harrison, 1999).

Rikkihappoa syntyy rikkiatrioksidin ja vesihöyryn reagoidessa keskenään. Alhaisen höyrynpaineensa vuoksi se voi tiivistyä olemassa olevien hiukkasten pinnalle tai nukleoitua muodostaen uusia hiukkasia pakokaasun viilentyessä ja laimentuessa. Rikkiatrioksidia syntyy pieni määrä rikin palamisreaktiossa, ja sen määrää pakokaasussa voi lisätä esimerkiksi katalysaattorissa tapahtuva rikkidioksidin hapettuminen  $\text{SO}_3$ :ksi (Arnold *et al.*, 2012).

On huomattu, että aina nukleaatiohiukkaset eivät haihdu kokonaan 450 °C:ssä (De Filippo ja Maricq, 2008). Niillä voi olla haihtumaton ydin, joka on syntynyt jo ennen laimennusprosessia (Rönkkö *et al.*, 2007). Tämä yhdessä niiden varauskäyttäytymisen kanssa viittaa siihen, että ne ovat syntyneet jo moottorin sylinterissä (Lähde, 2013) ja kasvaneet pakokaasun laimennuksessa ja jäähtymisessä. Tätä nukleaatiomoodin kokoista moodia, jonka hiukkasilla on kiinteä ydin, kutsutaan ydinmoodiksi.

### 3.3 Pienhiukkasten terveysvaikutukset

Hiukkaspäästöjen terveysvaikutukset ovat tärkeimpiä vaikuttimia pienhiukkaspäästöjen tutkimiselle. Pitkäaikaisella altistuksella hiukkaspäästöille on yhteys kuolleisuuteen jopa hiukkaspitoisuusraja-arvoja pienemmillä pitoisuuksilla. Epidemiolo-



Kuva 3.2: Pienhiukkasten depositio-osuus koko hengityselimiin ja alveolaarialueelle.

gisten tutkimusten perusteella erityisesti halkaisijaltaan alle  $2,5 \mu\text{m}$ :n hiukkasten ( $\text{PM}_{2,5}$ ) massapitoisuudella on vaikutusta kuolleisuuteen, ja altistukseen liittyviä sairauksia tai kuolinsyitä ovat esimerkiksi keuhkosityöpä ja aivohalvaus (Esim. Beelen *et al.*, 2014). Vastaavanlaisia tilastollisia tutkimuksia ei ole valitettavasti tehty lukumääräpitoisuutta käyttäen.

Hiukkaset joutuvat ihmisen elimistöön hengityselimien kautta. Depositio-osuudella tarkoitetaan hengitettyjen hiukkasten osuutta, joka jää hengityselimiin, eli joka ei poistu uloshengityksessä. Depositio ja deposoitumistapa riippuvat muun muassa hiukkasen koosta, tiheydestä, sähkövarauksesta ja hygroskooppisuudesta eli kyvystä imeä kosteutta ilmasta. Diffuusio on kooltaan alle  $500 \text{ nm}$  hiukkasten pääasiallinen deposoitumistapa (Hinds, 1999).

Kuvassa 3.2 on ICRP-mallilla laskettu depositio-osuuskäyrä erikseen alveolaari- eli keuhkorakkuladepositiolle ja kokonaisdepositiolle. Käytetty depositiokäyrä on kevyttä työtä tekeväälle terveelle, aikuiselle miehelle ja se löytyy esimerkiksi lähteestä Hinds (1999). Kuvassa on myös rajattu hiukkaskokoalue, jolla kaasumoottoreiden pakokaasun hiukkasten on havaittu olevan. Hiukkanen, jonka läpimitta on noin  $11 \text{ nm}$ , päättyy kaikkein helpoiten keuhkorakkuloihin asti. Noin  $20 \%$  kooltaan  $5 \text{ nm}$  hiukkasista päättyy alveolaareihin, ja sen kokoisista hiukkasista yli  $90 \%$  jää johonkin hengityselinten osaan. Alle  $100 \text{ nm}$ :n kokoiset hiukkaset ovat potentiaalisesti vaarallisimpia, koska ne pääsevät tunkeutumaan syvälle keuhkoihin. Kuitenkaan ei ole varmuutta, onko massaltaan suuri keuhkoihin päässyt altistus haitallisempi kuin lukumäärältään tai hiukkaspinta-alaltaan suuri.

Tässä tutkimuksessa pienhiukkasten terveysvaikutukset eivät olleet yhtä keskeisessä asemassa kuin esimerkiksi dieselajoneuvojen hiukkaspäästöjä mitattaessa. Ihmiset altistuvat liikenteen pienhiukkaspäästöille välittömästi, mutta voimalaitos-

moottorit eivät yleensä sijaitse ihmisten välittömässä läheisyydessä. Lisäksi kaasumoottoreiden hiukkaspäästöt ovat ainakin massaltaan huomattavasti pienemmät kuin dieselmoottoreiden. Esimerkiksi Delhissä Intiassa maakaasukäyttöisten kulku-  
neuvojen lisääntyminen noin 40 000:lla ja samalla dieselajoneuvojen korvautumi-  
nen pienensi ilmassa olevien hiukkasten kokonaismassaa 14 % (Goyal ja Sidhartha,  
2003).

### 3.4 Näytteenotto

Pakokaasuhiukkasten laboratoriomittauksissa on usein tarkoitus mitata ilmiöitä, jotka vastaavat mahdollisimman tarkasti todellisessa ympäristössä tapahtuvia pro-  
sesseja, minkä tavoittelussa näytteenotto ja päästönäytteen laimennus on suuressa  
roolissa. Erityisesti nukleatiohiukkasten lukumäärä ja kokojakauma riippuvat voi-  
makkaasti laimennusprosessista eli esimerkiksi laimennusilmavirtauksen ja näyte-  
virtauksen tilavuusvirtausten suhteesta, laimennuskertoimesta tai -suhteesta (DR,  
engl. Dilution Ratio). Ajatus siitä, että mitatun tuloksen pitää vastata todellisessa  
ympäristössä tapahtuvia prosesseja, pohjautuu siihen, että päästölähteen (liiken-  
ne, voimalaitokset) läheisyydessä oleskelevat ihmiset altistuvat juuri sille päästölle.  
Ilmakehässä päästö muuntuu edelleen, mutta tässä työssä ei ole keskitytty sen tar-  
kasteluun.

TTY:n käyttämässä laimennusmenetelmässä näyteaerosolivirtaus eli osa pako-  
kaasusta viedään huokoinen putki -laimentimen läpi, jossa näytevirtausta laimen-  
netaan primäärilaimennuskertoimella (PDR, engl. Primary Dilution Ratio). Sen jäl-  
keen laimentunut aerosoli virtaa viipymäaikaputken läpi, jossa laimennuksen ai-  
kaansaamat muutokset päästössä tapahtuvat. Viipymäaikaputken jälkeen on yksi  
tai useampi ejektorilaimennin, jonka laimennuskertoimesta käytetään nimitystä se-  
kundäärilaimennuskerroin. Tämän laimennusmenetelmän etu on, että sillä pystytään  
melko hyvin jäljittelemään moottorilaboratoriossa päästönmuodostusta ilmakehäs-  
sä. Erityisesti huokoinen putki -laimentimen yli olevalla laimennuskertoimella on  
suuri merkitys (Keskinen ja Rönkkö, 2010). Jos näytettä on ennen mittalaitetta lai-  
mennettu vielä lisää, käytetään kyseisestä laimennuksesta tässä työssä nimitystä li-  
sälaimennus. Luvussa 2.2 Kaasumoottorin hiukkaspäästöt esitellyissä kaasumootto-  
rien hiukkaspäästötutkimuksissa on käytetty muunlaisia laimennussysteemejä kuin  
edellä kuvattu.

Rönkkö *et al.* (2006) tutkivat laimennusparametrien vaikutusta raskaan diese-  
lajoneuvon päästöjen nukleatiomoodiin vertaamalla laboratoriomittausten ja ajo-  
neuvon jahtausmittausten tuloksia toisiinsa. Jahtausmittauksissa näytteenotto mit-  
talaitteille oli 5–10 m:n etäisyydellä vakionopeudella ajavasta dieselajoneuvosta. He  
huomasivat, että pieni primäärilaimennuskerroin tehostaa nukleatiomoodin muo-  
dostumista. PDR:llä 12 nukleatiomoodin korkeus on vielä hieman pienempi kuin

jahtausmittauksissa havaittu, mutta mitatuista primäärilaimennuskertoimista (12, 20 ja 36) se vastasi parhaiten todellisuutta. Myös lämpötila ja kosteus vaikuttavat nukleaatimoodin muodostumiseen siten, että korkea suhteellinen kosteus ja matala lämpötila suosivat nukleaatimoodin muodostumista.

Casati *et al.* (2007) vertasivat dieselmoottorisen henkilöauton päästöjen jahtausmittausten tuloksia samalle autolle kerättyyn laboratoriodataan käyttäen useita primäärilaimennuskertoimia väliltä 7–61, ja useita laimennusilman lämpötiloja suhteellisia kosteuksia. Pienin primäärilaimennuskerroin ( $PDR = 7$ ) maksimoi nukleaation ja lämpimin ja kuivin laimennusilma minimoivat sen. Suurin vaikutus nukleaatimoodiin oli primäärilaimennuskertoimella. Kirjoittajien mukaan primäärilaimennuskertoimella 10, kun laimennusilman lämpötila oli 25 °C ja suhteellinen kosteus 55 %, hiukkaspäästö oli samankaltainen kuin todellisessa ympäristössä, vaikkakin nukleaatiohiukkasten läpimitta oli laboratorio-olosuhteissa hieman pienempi. Käytetty primäärilaimennin erosi hieman TTY:n huokoinen putki -laimentimesta.

Ushakov *et al.* (2014) tutkivat laimennusolosuhteiden vaikutusta korkearikkistä dieseliä käyttävän moottorin pakokaasun hiukkaskokojakaumaan. Testatut primäärilaimennuskertoimet olivat 3, 7 ja 11. Laimennussysteemissä ei ollut viipymäaika-putkea primääri- ja sekundäärilaimentimen välissä. Primäärilaimennuskertoimen laskeminen 11:stä seitsemään kaksinkertaisti nukleaatimoodin lukumääräpitoisuuden, mutta piti nukleaatiohiukkasten halkaisijan melko ennallaan. Hyvin matalalla primäärilaimennuskertoimella kolme nukleaatiohiukkasten kokojakauma poikkesi jo huomattavasti suuremmilla PDR:llä mitatuista jakaumista; hiukkaskoko oli suurempi ja pitoisuus moninkertainen. Lisäksi, kun PDR oli alle neljä, veden tiivistyminen siirtolinjoissa muodostui ongelmaksi. Tutkimuksensa perusteella kirjoittajat suosittelivat vähintään primäärilaimennussuhdetta seitsemän.

### 3.5 Päästöhiukkasten varaus

Aerosolihiukkaset voivat varautua esimerkiksi liekissä, staattisesti, diffuusiovarautumisella tai kenttävarautumisella. Liekin korkeassa lämpötilassa syntyy korkea konsentraatio sekä positiivisia että negatiivisia ioneita, jotka tarttuvat hiukkasiin ja varaaavat ne. Staattinen varautuminen liittyy mekaaniseen liikkeeseen, kuten hiukkasten generoimiseen esimerkiksi pirsrottamalla. Diffuusioliikkeestä johtuvaa aerosolin hiukkasten ja ionien törmäilyä ja siitä aiheutunutta hiukkasten varautumista kutsutaan diffuusiovarautumiseksi. Kenttävarautuminen taas on hiukkasten unipolaarista varautumista sähkökentässä, jossa kaikille hiukkasille tulee saman merkinen varaus. Ionit liikkuvat sähkökentässä nopeasti, mikä aikaansaa niiden ja hiukkasten törmäilyä ja siten hiukkasten varautumista (Hinds, 1999).

Monet aerosolimittalaitteet ja esimerkiksi sähkösuodattimet perustuvat aerosolihiukkasten varautumiseen. Hiukkaset voidaan varata joko radioaktiivista lähdettä

tai koronavaraja ionilähteenä käyttäen, jolloin varautumistapa on joko diffuusio- tai kenttävarautuminen tai niiden yhdistelmä. Kenttävarautuminen on dominoiva varautumistapa yli 1  $\mu\text{m}$ :n kokoisille hiukkasille ja diffuusiovarautuminen alle 100 nm:n kokoisille. Radioaktiivisesta lähteestä emittoituneet ionit hakeutuvat varajaan tuotujen hiukkasten pinnalle diffuusion vaikutuksesta. Koronavarajassa on korkeassa positiivisessa jännitteessä oleva elektrodi, jonka ympärille syntyy osittainen läpilyönti, mistä syystä syntyvät positiiviset ionit varaavat hiukkaset (Hinds, 1999).

Ilmassa on ioneja noin  $10^3/\text{cm}^3$ , joista noin puolet on positiivisia ja puolet negatiivisia. Hiukkaset ja ilmassa olevat ionit törmäilevät satunnaisesti toisiinsa, jolloin alun perin neutraalit hiukkaset varautuvat ja varatut hiukkaset, jotka vetävät puoleensa vastakkaismerkkisesti varautuneita ioneja ja hiukkasia, neutraloituvat törmäyksissä. Ajan myötä aerosolihiukkasten varaus päätyy tasapainojakaumaan. Niin sanotussa Boltzmannin tasapainojakaumassa tietyn kokoisten hiukkasten osuus  $f_n$ , joilla on  $n$  positiivista (tai negatiivista) alkeisvarausta on (Hinds, 1999)

$$f_n = \frac{\exp(K_E n^2 e^2 / d_p k_b T)}{\sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(K_E n^2 e^2 / d_p k_b T)}, \quad (3.2)$$

missä  $d_p$  on hiukkasen läpimitta,  $K_E$  on Coulombin vakio,  $e$  alkeisvaraus,  $k_b$  Boltzmannin vakio ja  $T$  lämpötila. Yhdellä hiukkasella voi olla yksi tai useampi, tai ei yhtään alkeisvarausta. Monivarautuminen on kuitenkin tämän tutkimuksen kannalta oleellisimmalla kokoalueella alle 12 nm mitätöntä ja myös kerranvarautuneiden osuus kokoalueen hiukkasista on melko matala, 0,3–3 % (Wiedensohler ja Fissan, 1991).

Yli 50 nm:n kokoisille hiukkasille kaavan 3.2 voi kirjoittaa yksinkertaisemmassa muodossa

$$f_n = \sqrt{\frac{K_E e^2}{\pi d_p k_b T}} \exp\left(\frac{-K_E n^2 e^2}{d_p k_b T}\right). \quad (3.3)$$

Varausosuus riippuu lämpötilasta ollen suurempi korkeammassa lämpötilassa, eli lämpötilan kasvaessa varausosuus kasvaa. On hyvä huomioda, että kaavat 3.2 ja 3.3 pätevät yli 50 nm hiukkasille ja aliarvioivat varautuneiden osuuden pienempien hiukkasten kohdalla, alle 10 nm kokoisilla hiukkasilla merkittävästi. Silti ne ovat parhaat lämpötilariippuvan varautumisen arviointiin käytössä olevat yhtälöt, joten niitä käytetään, kuitenkin varovaisuutta noudattaen. Paremmiin pienten, alle 50 nm kokoisten hiukkasten varausjakaumaa kuvaa korjatulle Fuchsin varautumistodennäköisyydelle (Fuchs, 1963) tehty approksimaatio (kaava 3.4) (Wiedensohler, 1988),



mutta se ei huomioi varautumisen lämpötilariippuvuutta.

$$f_n = 10 \left[ \sum_{i=0}^5 a_i(n) (\log_{10} d_{p,nm})^i \right], \quad (3.4)$$

jossa kertoimet  $a_i(n)$  tilanteelle  $n = 1$ , eli kerran varatulle hiukkaselle ovat

$i$	0	1	2	3	4	5
$a_i(1)$	-2.3484	0.6044	0.48	0.0013	-0.1553	0.032

Hiukkasten saavuttama varausten keskimääräinen lukumäärä tietyssä ajassa saadaan kaavasta (Hinds, 1999)

$$n(t) = \frac{d_p k_b T}{2 K_E e^2} \ln \left[ 1 + \frac{\pi K_E d_p \bar{c}_i e^2 N_i t}{2 k_b T} \right], \quad (3.5)$$

jossa  $\bar{c}_i = \sqrt{k_b T / m_i}$  on keskimääräinen ionien terminen nopeus,  $m_i$  ionin keskimääräinen massa ja  $N_i$  ionipitoisuus. Lämpötilassa 293 K  $\bar{c}_i$  on 240 m/s. Kaava 3.5 pätee unipolaarille varautumiselle, joka on tehokkaampaa kuin bipolaarinen. Kaava siis ei päde tarkasteltavalle bipolaariselle diffuusiovarautumiselle, mutta sen avulla voidaan arvioida alarajaa ajalle, jonka tietty varausjakauma vaatii syntyäkseen.

Radioaktiivisen lähteen sisältämää varaajaa kutsutaan usein myös neutraloijaksi, sillä sen sisällä korkeassa ionipitoisuudessa jo varautuneet hiukkaset törmäilevät vastakkaismerkkisiin ioneihin ja neutraloituvat. Tällaisen varaajan tarkoitus on tuottaa hiukkasille tunnettu tasapainovarausjakauma. Jos aerosolin viipymäaika neutraloijassa on tarpeeksi pitkä ja ionipitoisuus on tarpeeksi suuri, hiukkaset saavuttavat siinä tasapainovarausjakauman. Selvyyden vuoksi tästä lähin radioaktiivisen lähteen sisältämää varaajaa kutsutaan neutraloijaksi.

Päästöhiukkasten varausta on mitattu aiemmin diesel- ja bensiinimoottorien päästöstä, mutta kaasumoottorien yhteydessä hiukkasten varausmittauksia ei ole tähän mennessä raportoitu. Dieselmoottoritutkimusten yhteydessä mitatusta varauksesta on pystytty tekemään päätelmiä hiukkasten syntypaikasta. Mittaukset on tehty SMPS:llä tai DMPS:llä (katso kappale 4.3 Mittalaitteet) mittaamalla hiukkasten kokojakaumaa sekä neutraloija kiinnitettynä että se ohitettuna.

Maricq (2006):n mukaan diesel- ja suoraruiskubensiinijoneuvojen päästämistä nokihiukkasista 60–80 % on varautuneita, joista noin puolet negatiivisesti ja noin puolet positiivisesti. Varausjakauma varausten lukumäärän avulla noudattaa Boltzmannin varausjakaumaa lämpötilassa 530–830 °C, joten nokihiukkaset ovat syntyneet moottorin korkeassa lämpötilassa. Hiukkasten varauksen epäillään syntyneen diffuusiovarautumisella. Nukleaatiohiukkasissa he eivät huomanneet olevan varausta.

Kaksi vuotta myöhemmin De Filippo ja Maricq (2008) havaitsivat dieselhenkilöauton päästön nukleatiohiukkasilla olevan varausta tyhjäkäynnillä. Boltzmannin varausjakaumaa 580 °C:ssä noudatteleva varautuneiden hiukkasten osuus havaittiin hiukkasilla, jotka olivat haihtumattomia, eli niin sanotuilla ydinhiukkasilla.

Myös lähteissä Lähde *et al.* (2009) ja Lähde *et al.* (2011) on tarkasteltu hiukkasten varausta ja sen perusteella tehty päätelmiä hiukkasten syntypaikasta raskailla dieselmoottoreilla. Ensimmäisessä tutkimuksessa havaittiin, että nokimoodin Boltzmann-varausjakauma muistuttaa lämpötilan 730–1230 °C:n Boltzmann-varausjakaumaa. Myös nukleatiomoodilla huomattiin varaus joissain tilanteissa. Yhdessä nukleatiohiukkasten haihtuvuusominaisuuksien kanssa varaus viittaa siihen, että kyseisten nukleatiohiukkasten ytimet ovat syntyneet kuitenkin jo moottorissa. Toisessa tutkimuksessa korkealla kuormalla ajetun raskaan dieselmoottorin pakokaasun nukleatiomoodin hiukkasista noin 7 %:lla havaittiin olevan varausta.

Sgro *et al.* (2012) tutkivat suoraruiskubensiinimoottorin nukleatio- ja nokimoodin hiukkasten varausta ja havaitsivat 2–6 nm:n kokoisten hiukkasten varausjakauksen noudattavan Boltzmannin varausjakaumaa lämpötilassa 1430–1730 °C. Heidän mukaansa se, että alle 6 nm:n hiukkasilla on varausta, tarkoittaa, että niiden ydin on syntynyt moottorin sylinterissä.

### 3.6 Pakokaasun hiukkasten haihtuvuus

Hiukkasten haihtuvuutta ja haihtumislämpötilaa voidaan tutkia esimerkiksi lämmittämällä näytettä eri lämpötiloihin termodenuuderissa (katso kappale 4.3 Mittalaitteet) ja mittaamalla pitoisuus. Kun mitattu lukumääräpitoisuus pienenee, voivat hiukkaset olla joko täysin haihtuneet tai vain osittain, siten että niiden jäljelle jäänyt haihtumaton osa on pienempi kuin pienin hiukkaskoko, jonka mittalaite kykenee havaitsemaan. Haihtumislämpötilasta voidaan tehdä päätelmiä siitä, mistä hiukkaset koostuvat.

Bullock ja Olfert (2014) esimerkiksi mittasivat itsesytytteisen kaasumoottorin pakokaasun hiukkasten haihtuvuutta eri termodenuuderin lämpötiloilla. He huomasivat, että hiukkasten tilavuuspitoisuus pieneni alle 5 %:iin siitä, mikä se oli lämpötilan ollessa 30 °C:ssa, kun termodenuuderin lämpötila nostettiin 100 °C:een. 150 °C:ssa tilavuuspitoisuus pieneni alle 1 %:iin. He päättelivät hiukkasten koostuvan pääasiallisesti moottorin voiteluöljystä, tarkemmin sanottuna n-alkaaneista C24–C32. Päätelmä perustui Sakurai *et al.* (2003):n tekemään tutkimukseen n-alkaaniaerosolihiukkasten haihtuvuudesta eri lämpötiloissa. Sakurai *et al.* (2003) vertasivat C24-, C28- ja C32- hiukkasten ja 30 nm ja 70 nm kokoisten dieselpäästön hiukkasten haihtuvuuksia ja havaitsivat n-alkaanien ja kyseisten dieselpäästön hiukkasten haihtuvuuksien olevan keskenään samankaltaiset. He mittasivat haihtuvaa hiukkasten kokonaistilavuutta Tandem-DMA:lla, joka koostui kahdesta DMA:sta,

joiden välillä aerosolia lämmitettiin haluttuun lämpötilaan.

Ilmakehän aerosoleja suurkaupungeissa mitanneet Huffman *et al.* (2009) selvittivät eri hiukkasen komponenttien haihtuvuutta määrittämällä hiukkasten jäljellä olevaa massaa termodenuuderin lämpötilan funktiona. Nitraatti haihtuu mitatuista komponenteista helpoiten kun taas sulfaatti on vähiten herkkä haihtumaan. Orgaanisen materiaalin haihtuvuus on näiden välillä, ja eri orgaanisten komponenttien haihtuvuus eroaa toisistaan selvästi. Nitraatti alkaa haihtua voimakkaasti jo alle 50 °C:ssä ja sulfaatti vasta noin 150 °C:ssä. Huffman *et al.* (2009):n tutkimustuloksia voidaan hyödyntää siten, että mitataan hiukkasten haihtuvuutta vastaavanlaisella tavalla ja verrataan saatuja lämpötilan ja jäljellä olevan massan yhteydestä kertovia käyriä heidän selvittämiinsä eri hiukkasmateriaalien haihtumisherkkyksiin. Noki ja metallioksidit ovat haihtumattomia 450 °C:ssä (Sakurai *et al.*, 2003).

### 3.7 Hiukkasten häviöt

Hiukaspäästöjä mitattaessa tavoitteena olisi mitata sitä päästöä, joka on heti laimennusprosessin jälkeen. Tämän jälkeen tapahtuvat hiukcashäviöt ovat ei-toivottuja. Hiukkaset voivat hävitä niiden kuljetukseen käytettävien siirtolinjojen sisäpinnoille useilla mekanismeilla, kuten gravitaation vaikutuksen vuoksi, Brownin diffuusiolla, turbulenssin vuoksi tai letku- tai putkimutkiin (Brockmann, 2005).

Koska tässä tutkimuksessa tarkasteltiin hyvin pieniä hiukkasia, häviöt tapahtuvat pääasiassa Brownin diffuusiolla letkujen seinämille. Virtaus mittauksessa on pääosin laminaari, sillä Reynoldsin luku  $Re < 2300$ . Ratkaisu diffuusiohäviöille laminaarissa putkivirtauksessa (Gormley ja May, 1949) on annettu kaavoissa 3.6 ja 3.7. Läpäisytodennäköisyys  $\eta_{diff}$  kyseisessä tapauksessa on

$$\eta_{diff} = 1 - 2,56 \xi^{2/3} + 1,2 \xi + 0,177 \xi^{4/3}, \quad (3.6)$$

kun  $\xi < 0,02$  ja

$$\eta_{diff} = 0,819 \exp(-3,657 \xi) + 0,097 \exp(-22,3 \xi) + 0,032 \exp(-57 \xi), \quad (3.7)$$

kun  $\xi > 0,02$ . Läpäisytodennäköisyydellä tai läpäisyllä tarkoitetaan sitä, kuinka suuri osa hiukkasten alkuperäisestä lukumäärästä on jäljellä putken päässä. Kuljetustehokkuus riippuu ainoastaan  $\xi$ :stä, joka on  $\xi = \frac{\pi DL}{Q}$ , missä  $L$  on letkun pituus,  $Q$  tilavuusvirtaus letkussa ja  $D$  hiukkasen diffuusiovakio  $D = (k_b T C_c) / (3\pi \eta d_p)$ . Diffuusiovakion kaavassa  $k_b$  on Boltzmannin vakio,  $T$  lämpötila,  $C_c$  Cunninghamin liukukorjauskerroin,  $\eta$  ilman dynaaminen viskositeetti ja  $d_p$  hiukkasen halkaisija. Cunninghamin liukukorjauskerroin voidaan määrittää NTP-olosuhteissa korrelaatiosta  $C_c(d_p) = 1 + 66 \text{ nm}/d_p [2,34 + 1,05 \exp(-0,39d_p/66 \text{ nm})]$  (Allen ja Raabe,

1985 ja Hinds (1999)).

Kuljetustehokkuus  $\eta_{diff}$  esimerkiksi 3 nm:n hiukkaselle on noin 80 % laminaarilla virtauksella, kun siirtolinjan pituus on 2 m ja tilavuusvirtaus 10 lpm. Siirtolinjan halkaisijan suuruus ei vaikuta diffuusiohäviöihin liittyvään kuljetustehokkuuteen (Brockmann, 2005). Koska siirtolinjojen pidetessä diffuusiohäviö kasvaa, pyritään hiukkaspäästömittauksissa aina sijoittamaan laitteet siten, että letkut ovat mahdollisimman lyhyet. Diffuusiohäviö kasvaa myös hiukkaskoon pienetessä, joten mittalaitteet pyritään sijoittelemaan niin, että pienimpiä hiukkasia mittaaville laitteille on lyhimät letkut.

### 3.8 Hiukkaspäästökerroin

Hiukkaspäästö on usein tapana ilmaista hiukkaspäästökertoimen avulla. Se kertoo syntyneiden hiukkasten lukumäärän moottorin tuottamaa työtä (yksikössä kWh) kohti. Näin erikokoisten ja erilaisten sekä eri polttoaineita käyttävien moottoreiden hiukkaspäästöjä on helpompaa vertailla toisiinsa. Hiukkaspäästökerroin voidaan laskea kaavalla

$$EF_N = EF_{CO_2} \cdot \frac{RT}{pM_{CO_2}} \cdot \frac{N_{\text{kok}}}{C_{CO_2}} \cdot 10^{12}, \quad (3.8)$$

missä  $R$  on kaasuvakio,  $p$  ilmanpaine,  $M_{CO_2}$  hiilidioksidin moolimassa,  $N_{\text{kok}}$  hiukkasten lukumäärä yksikössä  $\#/cm^3$  ja  $C_{CO_2}$  hiilidioksidipitoisuus yksikössä ppm.  $EF_{CO_2}$  on päästökerroin hiilidioksidille, eli vapautuvan hiilidioksidin massa tuotettua työtä kohti.

$EF_{CO_2}$ :n voi laskea maakaasun palaessa vapautuvaa energiaa kohti, kun maakaasun koostumus ja lämpöarvo tiedetään. Maakaasu koostuu lähes kokonaan metaanista. Metaanin palamisreaktion reaktioentalpia on -802 kJ/mol (Raiko, 2002), jolloin vapautuvan  $CO_2$ :n määrä vapautuvaa energiaa kohti stökiometrisessä metaanin palamisreaktiossa on 4,49 mol/kWh. Hiilidioksidin moolimassa on 44,009 g/mol. Sen laskemiseksi, mikä hiukkaspäästö on moottorin tuottamaa työtä kohti, tarvitaan lisäksi tieto moottorin hyötysuhteesta.

Yhtälö 3.8 saadaan helpommin käytettävään muotoon

$$EF_N = 4,02 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/\text{kWh} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{N_{\text{kok}}}{C_{CO_2}}, \quad (3.9)$$

jossa  $\eta$  on moottorin hyötysuhde,  $N_{\text{kok}}$  edelleen hiukkaspitoisuus yksikössä  $\#/cm^3$  ja  $C_{CO_2}$  hiilidioksidipitoisuus yksikössä ppm.

## 4. MITTAUSMENETELMÄT

Mittaukset suoritettiin VTT:llä Espoon Otaniemessä moottorilaboratoriossa VTT:n modifioimalla ja käyttämällä moottorilla. Mittalaitteita oli paikalla kaasujen ja hiukkasten mittausta varten VTT:ltä, Ilmatieteen laitokselta, TTY:ltä ja Dekatilta. Mittauksissa käytetyt moottorin voiteluöljyt olivat Neste Oil:lta ja maakaasu oli peräisin Gasumin kaasuputkesta.

Esikuvamoottori eli voimalaitosmoottori, jonka päästöistä tässä tutkimuksessa oltiin kiinnostuneita, oli kipinäsytytteinen nelitahtinen voimalaitoskaasumoottori, joka käy laihalla seoksella, eli sen palamisen ilmakerroin on suurempi kuin yksi. Teho voi olla jopa 18 MW.

### 4.1 Testimoottori

Testimoottori oli Mercedes Benz:n W124-mallisissa henkilöautoissa käytetty vuonna 1999 valmistettu moottori. Sen tyyppi oli 111.940, ja sen teho kierrosluvulla 5500 rpm on 100 kW ja iskutilavuus 1998 cm<sup>3</sup>. Alun perin testimoottori oli bensiinikäyttöinen, mutta se on muokattu käymään myös maakaasulla asentamalla siihen rinnakkainen polttoainejärjestelmä maakaasua varten. Muokkaus on tehty asentamalla maakaasulle polttoainesuuttimet imusarjaan, painesäädin kaasun paineen vakioimiseksi sekä ohjainyksikkö kaasunsyöttöä varten.

Mittauksessa käytetyt testimoottorin tehot olivat välillä 11–22 kW ja hyötysuhde välillä 20–28 % moottorin toimintapisteestä riippuen. Nämä tehot ja hyötysuhteet eivät lainkaan vastaa alkuperäisen moottorin tehoja, vaan näillä testimoottorin tehoilla saatiin testimoottorin päästö muistuttamaan mahdollisimman hyvin esikuvamoottorin kaasumaista päästöä.

Testimoottori oli vapaastihengittävä ja esikuvamoottori, jota pyrittiin matkimaan, oli ahdettu. Ahtimen voiteluöljy on mahdollinen hiukkasten muodostaja kaasumoottorissa. Siksi testimoottorin hiukkaspäästö saattaa ainakin tältä osin erota esikuvamoottorin hiukkaspäästöstä. Toisaalta nyt tiedetään, että syntyneet hiukkaset ovat lähtöisin moottorin sylinterissä tapahtuneista prosesseista. Jos testimoottori olisi ollut ahdettu, hiukkasten alkuperää olisi ollut vaikeampi selvittää.

Voiteluöljyn kulutusta ei mitattu, joten sitä ei tiedetä. Sen voi kuitenkin olettaa eroavan esikuvamoottorin voiteluöljyn kulutuksesta, mikä myös saattaa vaikeuttaa testimoottorilla tehtyjen hiukkasmittausten soveltamista esikuvamoottoriin. Testi-

moottorin jäännöshappipitoisuus oli noin 6,5 % ja esikuvamoottorin jäännöshappipitoisuus noin 11 %.

## 4.2 Mittausjärjestely

CENGE-projektin tarkoituksena on pystyä mittaamaan voimalaitoskokoluokan kaasumoottorin hiukkas- ja kaasumaisia päästöjä ja eri jälkikäsittelymenetelmien vaikutusta niihin. Mittauksissa ei kuitenkaan käytetty todellista suuren kokoluokan voimalaitosmoottoria, sillä sellainen olisi kallis ja hankala säilyttää, siirtää ja käyttää. Suuret moottorit tarvitsevat myös suuremmat määrät katalyyttejä. Todellisen voimalaitosmoottorin päästöjen mittaus suoritetaan vasta myöhemmässä vaiheessa hanketta, jolloin päästään todentamaan tässä mittauksessa saadut tulokset ja vertaamaan niitä todelliseen voimalaitoskaasumoottoriin.

Mittausta varten bensiinikäyttöinen henkilöauton moottori muutettiin maakaasulla käyväksi ja sille etsittiin ajoparametrit, joilla syntynyt päästö vastasi mahdollisimman hyvin esikuvana toimineen voimalaitosmaakaasumoottorin kaasumaisia päästöjä kuormilla 25 %, 50 %, 75 % ja 100 %. Hienosäätö kaasumaisiin päästöihin tehtiin niin sanotulla pakokaasusyntetisaattorilla, jolla pakokaasuun lisättiin metaania, etaania, eteeniä ja propaania haluttu määrä. Taulukossa 4.1 kerrotaan tavoitekaasumäärät pakokaasussa. Jos komponentin kaasusyöttöä ei ollut, on komponentin lopputavoitearvon kohdalla taulukossa '-'. Toimintapisteitä ei kutsuta voimalaitosmoottorin kuormien mukaan vaan nimillä moodi 1-4 korostamaan sitä, että ne eivät ole tutkimuksessa käytetyn moottorin vaan voimalaitosmoottorin kuormia, joissa mitattuja kaasumaisia päästöjä tutkimuksessa käytetyllä moottorilla on pyritty jäljittelemään.

Taulukko 4.1: Testimoottorin pisteet, voimalaitosmoottorin kuormat sekä kaasusyötöt.

Piste	Moottorin kuorma	Kaasujen lopputavoitearvot			
		$CH_4$	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$C_3H_8$
Moodi 1	100 %	-	-	-	-
Moodi 2	75 %	900 ppm	-	-	-
Moodi 3	50 %	1300 ppm	30 ppm	40 ppm	10 ppm
Moodi 4	25 %	2500 ppm	50-60 ppm	70-80 ppm	20 ppm

Mittaukset suoritettiin taulukossa 4.2 olevan mittausmatriisin mukaisesti. Aluksi koottiin ja testattiin mittauslaitteisto ja etsittiin sopiva laimennussuhde. Varsinaisina mittauspäivinä ajettiin moottoria yhdellä voiteluöljyllä neljässä esikuvamoottorin pistettä kuvaavassa pisteessä eli neljällä eri moodilla ja toisella öljyllä kahdella eri moodilla. Öljy vaihdettiin mittauskampanjan keskivaiheilla. Viimeisenä

mittauspäivänä näytteenotto mittalaitteille oli SCR:n eli selektiivisen pelkistyskatalysaattorin (engl. Selective Catalytic Reduction) jälkeen. SCR:ää käytetään pakokaasun typen oksidien pelkistämiseksi. Siinä pakokaasuun lisätään ureaa, joka reagoi pakokaasun typen oksidien kanssa pelkistäen ne typeksi ja vedeksi. Muihin pakokaasun komponentteihin SCR vaikuttaa hapettavasti, esimerkiksi hiilivedyt hapettuvat SCR:ssä osittain ja rikkidioksidia voi hapettua hieman  $\text{SO}_3$ :ksi. SCR oli Dinex Ecocatin tekemä tuote ja se oli halkaisijaltaan 241 mm, pituudeltaan 120 mm, ja siinä oli 350 kanavaa neliötuumalla. Katalyytti oli vanadiini-SCR-katalyytti (vanadiini-wolframi/ $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ) ja systeemissä ei ollut jäännösammoniakkia poistavaa katalyyttiä (ASC, engl. Ammonia Slip Catalyst).

Moodeilla 3 ja 4 moottorin käyntipiste oli sama, ja ero niiden välillä tehtiin kaasusyötöillä. Lyhyt mittaus tehtiin myös kyseisellä käyntipisteellä ilman kaasusyöttöä, jolloin voitiin tarkastella kaasusyöttöjen vaikutusta hiukkasten ominaisuuksiin.

Taulukko 4.2: Mittausmatriisi

Päivä	Moodi ja öljy	Huomioita
1	Useita moodeja, öljy 1	Laimennussuhteen etsintä
2	Moodi 1, öljy 1	Ensimmäinen mittauspäivä
3	Moodi 2, öljy 1	
4	Moodi 3, öljy 1	
5	Moodi 4, öljy 1	Aluksi moodi 4 ilman kaasusyöttöä
6	Moodi 1, öljy 1	Ajon uusinta. Öljyn vaihto
7	Moodi 1, öljy 2	
8	Moodi 3, öljy 2	
9	Moodi 1, öljy 2	Mittaus SCR-katalysaattorin jälkeen

Mittauksissa käytetty maakaasu oli peräisin Gasumin maakaasuverkosta, ja sen koostumus on taulukossa 4.3. Käytetyn maakaasun metaanipitoisuus on hyvin korkea.

Taulukko 4.3: Mittauksissa käytetyn maakaasun koostumus

Yhdiste	til-%
Metaani	97,2
Etaani	1,37
Propani	0,17
Muut hiilivedyt	0,07
Typpi	0,9
Hiilidioksidi	0,2
Yhteensä	100

Maakaasun palamiselle voidaan tehdä savukaasuanalyysi lähteen Raiko (2002) mukaisesti. Polttoilman lämpötilalle, paineelle ja suhteelliselle kosteudelle on käytetty arvoja 293 K, 1 bar ja 70 %, jolloin vesihöyryn osuus polttoilmassa on noin 1 mol-%. Palamisen oletetaan olevan täydellistä, jolloin esimerkiksi metaani palaa reaktioyhtälön 2.1 mukaisesti. Palamisilmasta tulevan typen määrä on  $\lambda \cdot 3,77 \cdot \text{O}_2$ -tarve ja yli-ilmasta tulevan hapen määrä on  $(\lambda - 1) \cdot \text{O}_2$ -tarve. Taulukossa 4.4 ilmaus  $\text{mol}_{pa}$  viittaa yhteen mooliin polttoainetta, eli tässä maakaasua.

Taulukko 4.4: Savukaasuanalyysi. Käytetään pohjana 1 mol polttoainetta

Lähtöaineet			Pakokaasu			
	N mol/mol <sub>pa</sub>	O <sub>2</sub> -tarve mol/mol <sub>pa</sub>	CO <sub>2</sub> mol/mol <sub>pa</sub>	H <sub>2</sub> O mol/mol <sub>pa</sub>	N <sub>2</sub> mol/mol <sub>pa</sub>	O <sub>2</sub> mol/mol <sub>pa</sub>
CH <sub>4</sub>	0.97	1.94	0.97	1.94		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.01	0.05	0.03	0.04		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.00	0.01	0.00	0.00		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.00	0.01	0.00	0.00		
N <sub>2</sub>	0.01	-			0.01	
CO <sub>2</sub>	0.00	-	0.00			
yhteensä	1.00	2.00	1.01	1.99	0.01	0.00
Typpi ilmasta		10.95			10.95	
Yli-ilman happi		0.90				0.90
Kosteutta ilmasta		0.12		0.12		
Yhteensä kosteaa polttoilmaa		13.97				
Yhteensä savukaasun komponentteja			1.01	2.11	10.96	0.90
			Yhteensä savukaasuja		14.98 mol/mol <sub>pa</sub>	

Savukaasuanalyysistä voidaan laskea myös pakokaasun koostumus, kun palaminen on täydellistä (Taulukko 4.5). Jäännöshappipitoisuus on 6 %, joten ilmakerroin palamisessa on noin  $\lambda = 1,45$  ja kosteusprosentti pakokaasuissa 14,1 %. Korkea kosteusprosentti nostaa riskiä, että kosteus tiivistyy letkuihin laimennuksen jälkeen etenkin, jos primäärilaimennussuhde on alhainen. Tiivistymistä ei kuitenkaan tapahtunut, joten käytetty PDR oli veden tiivistymisen ehkäisemiseksi riittävän suuri.

Molemmat moottorin voiteluöljyt olivat Neste Oil:n valmistamia. Öljy 1 oli kaupallinen voiteluöljy Neste City Pro LL 5W-30, ja öljy 2 oli voiteluöljy, jolla oli sama pohja, mutta erilainen lisäainekombinaatio kuin öljyllä 1. Öljyn 1 rikki- ja happipitoisuus oli 0,18 % ja öljyn 2 rikki- ja happipitoisuus oli 0,13 %.



Taulukko 4.5: Pakokaasun koostumus savukaasuanalyysin mukaan

Yhdiste	til-%
CO <sub>2</sub>	6,7
H <sub>2</sub> O	14,1
N <sub>2</sub>	73,2
O <sub>2</sub>	6,0
Yhteensä	100

### 4.3 Mittalaitteet

Mittalaitteistoa koottaessa varauduttiin olemattomiin pakokaasuhiukkasten massapitoisuuksiin, vaikeasti etukäteen arvioitaviin lukumääräpitoisuuksiin, hyvin pieniin, alle 10 nm hiukkasiin, haihtuvuuden tutkimiseen, hygroskooppisuuden tutkimiseen ja hiukkasten varauksen tutkimiseen.

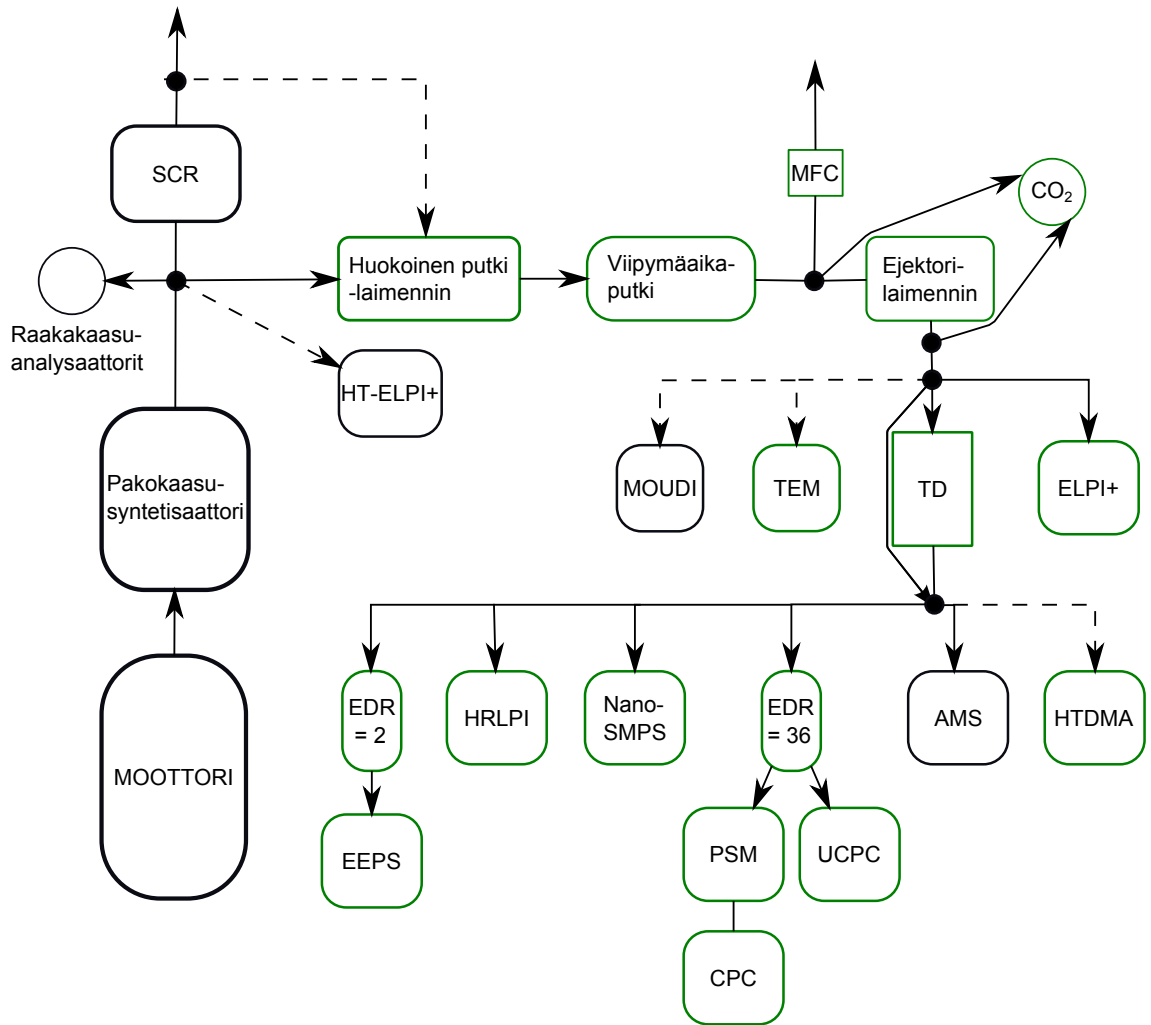
Kuvassa 4.1 on havainnekuva mittausjärjestelystä ja mittauksessa mukana olleista laitteista. Vihreällä merkityt laitteet ovat TTY:n aerosolifysiikan laboratorion laitteita, ja siksi tässä kappaleessa ensisijaisesti kiinnostuksen kohteena. Näytteenotto oli viimeisenä mittauspäivänä SCR-katalysaattorin perässä, mitä on havainnollistettu kuvassa katkoviivalla. Katkoviivalla on merkitty myös ne laitteet, jotka eivät olleet jatkuvasti mittauslaitteiston osana. Lyhenne EDR viittaa lisälaimennussuhteeseen tai -kertoimeen (engl. Extra Dilution Ratio).

Mittalaitteet sijoiteltiin siten, että kauimpana olivat laitteet, joiden mittaaman kokoalueen alaraja oli korkeammalla, jotta hiukkasten diffuusiohäviöt ennen pienimpiä hiukkasia mittaamaan pystyvien laitteita olisivat mahdollisimman pienet.

Hiukkasmassaa kerättiin suodattimelle Smart Sampler -laimenninlaitteiston kautta samasta pisteestä, josta otettiin näytevirtaus hiukkasmittalaitteille. Smart Samplerin päälle laitto vaikutti mittauskampanjan alussa hiukkaspitoisuuksiin siten, että pitoisuus nousi selvästi ja tasoittui sitten hyvin hitaasti. Asia pystyttiin korjaamaan toiseen varsinaiseen mittauspäivään mennessä.

Tässä kappaleessa selitetään tärkeimpien mittalaitteiden toimintaperiaate sekä se, kuinka niitä tässä mittauskampanjassa käytettiin. HTDMA:n ja AMS:n mittamalla kokoalueella ei havaittu juurikaan hiukkasia, joten niillä mittaaminen oli vaikeaa tai ei onnistunut lainkaan. Myöskään HRLPI:n (Arffman *et al.*, 2014) havaitsema pitoisuus ei eronnut riittävästi sen nollatasosta. HTDMA:a eli hygroskooppisuustandemliikkuvuusanalyysaattoria (Happonen *et al.*, 2013) voidaan käyttää hiukkasten hygroskooppisuuden mittaamiseen. AMS:n eli aerosolimassaspektrometrin avulla voidaan määrittää hiukkasten kemiallista koostumusta.

TEM-levylle (läpäisyelektronimikroskooppi, engl. Transmission Electron Microscope) pyrittiin keräämään hiukkasia, joista voitaisiin tehdä koostumuksen määrittystä



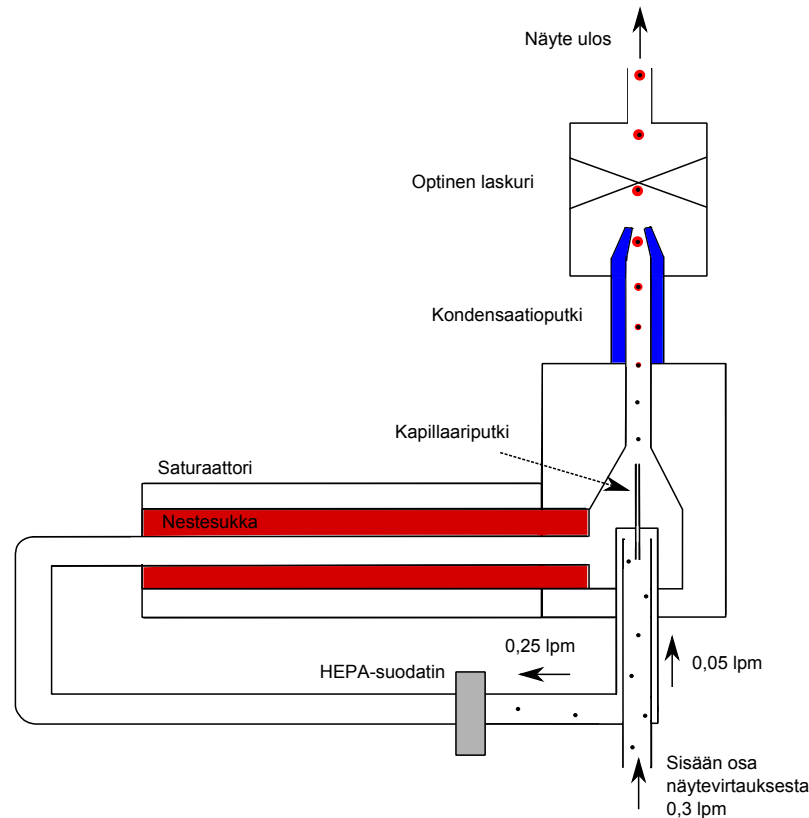
Kuva 4.1: Mittausjärjestely ja mittalaitteet.

ja MOUDI-impaktorille kerättiin hiukkasia koostumuksen määrittystä varten hiukkaskokoriippuvasti. Tulokset eivät ole diplomityön kirjoitushetkellä saatavilla. Virtaus TEM:lle ja MOUDI:lle oli 10 lpm silloin kun ne olivat kiinnitettyinä.

#### 4.3.1 UCPC

CPC on kondensaatiohiukkaslaskuri (engl. Condensation Particle Counter), joka kasvattaa hiukkaset yleensä vedellä tai butanolilla optisesti havaittavaan kokoon. Tässä työssä käytetyt CPC:t olivat butanoli-CPC:itä. Laitteessa aikaansaadaan butanolihöyryn ylikyllästystila, josta syystä butanoli tiivistyy näytevirtauksen hiukkasten päälle. Hiukkaset kasvavat noin 10  $\mu\text{m}$ :n suuruiseksi riippumatta niiden alkuperäisestä koosta. Kasvaneet hiukkaset voidaan havaita ja laskea optisin menetelmin (McMurry, 2000).

Rinnan PSM-laitteiston kanssa mittauksessa oli TSI:n UCPC 3776. UCPC (engl.



Kuva 4.2: Kaaviokuva UCPC:stä. Lähde TSI (2014) mukailen.

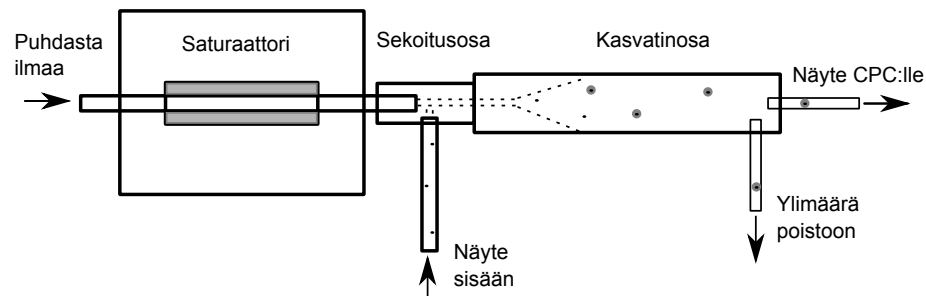
Ultrafine Condensation Particle Counter) on CPC, joka soveltuu erittäin pienten hiukkasten laskemiseen. TSI:n UCPC 3776 alin havainnointiraja on 2,5 nm. Virtaus laitteelle oli 1,5 lpm ja UCPC:n ja PSM:n edessä oli yhteinen lisälaimennus, jonka laimennuskerroin oli 36.

Kaaviokuva UCPC:n toiminnasta on kuvassa 4.2. Saturaattoriosaa lämmitetään ja kondensaatioputkea viilennetään. Näin aikaansaadaan butanolin ylikyllästystila ja edelleen sen tiivistyminen hiukkasten pinnalle. Kapillaariputken tarkoitus on saada hiukkaset kulkemaan optisen detektorin läpi yksitellen, jolloin ne voidaan laskea. Vain 0,05 lpm näytevirtauksesta kulkee hiukkasten kasvatuksen läpi ja 0,25 lpm näytevirtauksesta suodatetaan ja kyllästetään butanolilla. Loput näytevirtauksesta virtaa CPC:n läpi kulkematta kasvatusosion ja optiikan kautta.

Kaksi muuta mittauksessa käytettyä CPC:tä olivat PSM- tai SMPS-laitteiston osana. Niiden ominaisuuksista kerrotaan myöhemmin kyseisten mittalaitteiden yhteydessä.

### 4.3.2 PSM

PSM eli hiukkaskoon kasvattaja (engl. Particle Size Magnifier) kasvattaa jopa noin 1 nm kokoiset aerosolihiuksaset kokoon noin 90 nm, jonka kokoiset hiukkaset voidaan



Kuva 4.3: Kaaviokuva PSM:stä lähdettä Vanhanen *et al.* (2011) mukailleen.

kasvattaa edelleen ja laskea CPC:llä. PSM:ssä viennetty näyteaerosolivirtaus sekoitetaan lämmitetyn kasvatusaineella kyllästetyn ilmapirtauksen kanssa turbulenttisesti. Syntyy kasvatusaineen ylikyllästystila, ja näytevirtauksen hiukkaset kasvavat kasvatusaineen tiivistyessä niiden pinnalle. Kasvatusaine päätyy ilmapirtaukseen saturaattorissa, jossa se höyrystyy huokoisen putken läpi putken sisällä kulkevaan ilmapirtaukseen (Vanhanen *et al.*, 2011). Kuvassa 4.3 on havainnollistettu PSM:n rakennetta ja toimintaa.

Tärkeää on, että kasvatusaine ainoastaan kasvattaa jo olemassa olevia hiukkasia, eikä muodosta uusia homogeenisella nukleaatiolla. Hiukkaskoon lähestyessä 1 nm:ä tarvittava kyllästyssuhde on niin suuri (yli 30), että homogeeninen nukleaatio on vaarana. PSM:ssä ongelma on huomioitu valitsemalla kasvatusaineeksi dietyleeniglykoli (DEG), jonka höyrönpaine on alhainen ja pintajännitys korkea, jolloin korkea kyllästyssuhde voidaan saavuttaa ilman homogeenista nukleaatiota (Vanhanen *et al.*, 2011).

Se, minkä kokoiset hiukkaset kasvavat PSM:ssä riippuu saturaattorivirtauksen ja näyteaerosolivirtauksen sekoitussuhteesta, eli käytännössä saturaattorivirtauksen suuruudesta, koska näytevirtaus pidetään vakiona. Tästä syystä hiukkasten kokojakauma voidaan selvittää PSM:n avulla skannaamalla saturaattorivirtausta välillä 0,1–1 lpm (Vanhanen *et al.*, 2011). Mitä suurempi saturaattorivirtaus on, sitä pienemmät hiukkaset kasvavat PSM:ssä. PSM:n saturaattorivirtausta liukuvasti muuttamalla voidaan mitata hiukkasten kokojakauma välillä 1,7 – 7,2 nm. Koska PSM:n hiukkaskokojakauman kalibrointi tehdään liikkuvuuskokoja mittaamalla, on PSM:n mittaama hiukkaskokojakauma liikkuvuuskokojakauma.

Mittauksessa käytettiin Airmodus:n A10 Particle Size Magnifier:ä ja TSI:n Condensation Particle Counter 3775:ä. Näytevirtaus PSM:n läpi oli 2,5 lpm ja CPC:n läpi 1,5 lpm. Ylimäärä PSM:ltä ohjattiin pumpun kautta poistoon. CPC:n katkaisu säädettiin 23 nm:iin, jolloin CPC ei havaitse alle 23 nm:n kokoisia hiukkasia. Näin ollen kaikki sen havaitsemat hiukkaset olivat kaikissa olosuhteissa PSM:ssä kasvaneita.

PSM:ää ei ole käytetty aikaisemmin kaasumoottorien hiukkaspäästöjen tutki-

muksessa. Laitetta on aikaisemmin käytetty lähinnä ilmakehän aerosolien ja niiden muodostumisen tutkimiseen (Esim. Vanhanen *et al.*, 2011 ja Yu *et al.*, 2012)

### 4.3.3 Nano-SMPS

SMPS eli pyyhkäisevä liikkuvuuskokoluokittelija (engl. Scanning Mobility Particle Sizer, Wang ja Flagan, 1990) on DMA:n ja CPC:n muodostama kokonaisuus, jolla voidaan mitata hiukkasten kokojakaumaa. DMA:lla eli differentiaalisella liikkuvuusanalysointilaitteella (engl. Differential Mobility Analyzer, Knutson ja Whitby, 1975) valitaan alkuperäisestä hiukkaskokojakaumasta kerrallaan yksi liikkuvuuskoko, jonka hiukkaspitoisuus mitataan CPC:llä.

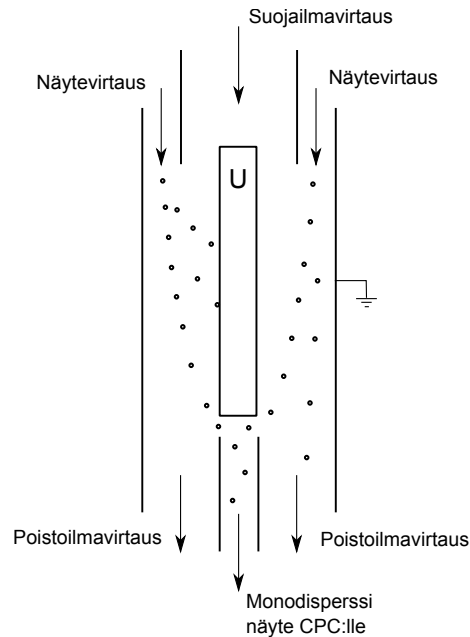
DMA koostuu kahdesta samankeskeisestä sylinteristä, joiden välillä on sähkökenttä ja joiden välissä kulkee suojailmavirta. Näytevirtauksen hiukkaset varataan ja ohjataan DMA:n sylinterien väliin ulkokehältä. Neutralointi tapahtuu bipolaarisesti radioaktiivisen lähteen avulla, jolloin osa hiukkasista on positiivisesti varautuneita, osa negatiivisesti varautuneita ja osa neutraaleja siten, että nettovaraus on likimain nolla. Radioaktiivisena lähteenä voi olla esimerkiksi  $^{85}\text{Kr}$  tai  $^{210}\text{Po}$  (Flagan, 2005). Neutraloinnin tarkoitus on tuottaa aerosoliin tunnettu tasapainovarausjakauma, sillä lähtöjakauman laskenta varattujen hiukkasten avulla vaatii tunnetun varausjakauman.

Liikkuessaan DMA:n sylinterien välissä hiukkaset liikkuvat suojailman mukaisesti sylinterien akselin suunnassa, mutta myös radiaalisuunnassa sähkökentän liikuttamina. Hiukkaset, joilla on tietty sähköinen liikkuvuus liikkuvat radiaalisuunnassa tietyllä tavalla (katso kuva 4.4). Positiivisesti varautuneet hiukkaset ajautuvat kohti sisempää sylinteriä ja negatiiviset kohti ulompaa (TSI, 2001). Sisemmän sylinterin loppupäässä on pieni rako, josta pääsee läpi ainoastaan yksi liikkuvuuskoko. Tämä liikkuvuuskoko riippuu sylinterien välisestä jännitteestä ja hiukkaset, joiden liikkuvuuskoko eroaa siitä jäävät DMA:n seinille.

Muuttamalla sylinterien välistä jännitettä liukuvasti muutetaan samalla sitä liikkuvuutta, jonka omaavat hiukkaset pääsevät DMA:n läpi. Näin voidaan mitata hiukkasten lukumäärä CPC:llä sylinterien välisen jännitteen funktiona (Wang ja Flagan, 1990). SMPS:ää voi käyttää myös ilman neutraloijaa (De Filippo ja Maricq, 2008). Tällöin hiukkaset luokitellaan niiden olemassaolevan varauksen mukaisesti, ja mitaustulosta voi käyttää hiukkasten varautuneisuuden selvittämiseen.

Mittauksessa käytettiin TSI:n Nano-DMA 3085:ä (Chen *et al.*, 1998) ja TSI:n UCPC 3025:ä. Neutraloija oli TSI:n Aerosol Neutralizer 3077, jossa radioaktiivisena lähteenä on  $^{85}\text{Kr}$ . Näytevirtaus laitteelle oli 1,5 lpm ja DMA:n suojailmavirtaus oli 15 lpm. Tällä yhdistelmällä, josta käytetään nimeä Nano-SMPS, pystyttiin mittaamaan hiukkaskokoväliä 3–64 nm.

DMPS eli differentiaalinen liikkuvuuskokoluokittelija (engl. Differential Mobility



Kuva 4.4: Kaaviokuva DMA:sta. Lähde Hinds (1999) mukailen.

Particle Sizer) toimii SMPS:n kanssa samankaltaisesti, mutta jännitettä muutetaan askeleittain, ei liukuvasti, kuten SMPS:ssä. DMPS on mittalaitteena SMPS:ää tarkempi, mutta hitaampi. Hiukkasilla olevaa varausta voi tutkia SMPS:n ja DMPS:n avulla mittaamalla hiukkaskokojakaumaa sekä neutraaloija irrotettuna että neutraaloija kiinnitettynä. Näitä jakaumia vertaamalla voidaan saada tietoa esimerkiksi varautuneiden hiukkasten osuudesta, josta voidaan tehdä päätelmiä olosuhteista varauksen syntyhetkellä.

#### 4.3.4 EEPS

EEPS eli moottorin pakokaasun hiukkaskokoluokittelija (engl. Engine Exhaust Particle Sizer) mittaa hiukkaskoon välillä 5,6–560 nm ja on tarkoitettu erityisesti polttomoottorien ja ajoneuvojen hiukkaspäästöjen kokojakauman nopeaan mittaamiseen (TSI, 2006, alkuperäinen Mirme, 1994). EEPS:ssä hiukkaset varataan ensin negatiivisella ja sitten positiivisella koronadiffuusiovaraajalla ja viedään sisäkkäisten sylinterien väliin eli sähköiseen luokittelijaan sisemmän sylinterin läheltä. Negatiivinen varaaminen tehdään positiivisesti varautuneiden hiukkasten minimoimiseksi ja positiivisella varaamisella aikaansaadaan hiukkasiin haluttu varaus. Hiukkaset liikkuvat sylinterien välissä virtauksen mukana sylinterien aksiaalisuunnassa ja sähköisen liikkuvuutensa mukaisesti radiaalisuunnassa suojavirtauksen läpi keräysrenkailla, jotka on kytketty elektrometreihin. Hiukkaskokojakauma lasketaan sitten elektrometrien näyttämän avulla (Dhaniyala *et al.*, 2011).

Mittauksessa käytettiin TSI:n Engine Exhaust Particle Sizer Spectrometer 3090:a.

Näytevirtaus EEPS:lle oli noin 6 lpm, jota laimennettiin noin 4 lpm virtauksella HEPA-suodattimen läpi. Kokonaisaerosolivirtaus EEPS:lle oli 10 lpm.

#### 4.3.5 ELPI

ELPI eli sähköinen alipaineimpaktori (engl. Electrical Low Pressure Impactor, Keskinen *et al.*, 1992) mittaa reaaliaikaisesti aerosolihiukkasten lukumääräpitoisuuden niiden aerodynaamisen koon funktiona. Sen valmistaja on Dekati. Hiukkaset varataan koronavaraajassa unipolaarisesti eli siten, että kaikilla hiukkasilla on saman merkinen varaus. Varaamisen jälkeen ne johdetaan alipainekaskadi-impaktoriin, jossa on peräkkäin useita impaktorilevyjä. Sähköeristetyille impaktorilevyille törmänneiden hiukkasten kuljettama sähkövaraus mitataan elektrometrillä ja mitatuista virroista voidaan laskea aerosolin hiukkaskokojakauma.

Impaktorissa aerosoli kulkee pienen aukon läpi, minkä jälkeen se muuttaa suuntaansa impaktorilevyn kohdattuaan. Se, törmääkö hiukkanen impaktorilevyille riippuu sen aerodynaamisesta halkaisijasta: Tiettyä impaktorin dimensioista riippuvaa kokoa suurempi hiukkanen eroaa virtauksesta ja törmää impaktorilevyyn. Impaktorit on järjestetty siten, että ylimmille, aerosolin ensimmäiseksi kohtaamille levyille jäävät suurimmat hiukkaset, ja alimmille levyille pienimmät. Pienet hiukkaset voivat jäädä impaktorilevyille myös diffuusion ajamana, mikä voi aiheuttaa tulokseen virhettä, ellei sitä ota huomioon.

Mittauksessa käytettiin ELPI+:aa ja HRLPI:ä (High Resolution Low Pressure Impactor). ELPI+ on ELPI:n uudempi versio, joka jakaa hiukkaset kokovälillä 6 nm – 10 µm 14:ään kokoluokkaan. Sen alimman asteen katkaisukoko on 15,7 nm (Järvinen *et al.*, 2014). HRLPI tyydyttään vain mainitsemaan, sillä mitatut pitoisuudet eivät riittäneet luotettavan kokojakaumatiedon saamiseen sillä. Myös Dekatin HT-ELPI+ (High Temperature ELPI+) oli mittaamassa yhtenä mittauspäivänä. Sen antamiin tuloksiin ei kuitenkaan paneuduta tässä työssä tarkemmin.

#### 4.3.6 Kaasujen mittalaitteet

CO<sub>2</sub> mitattiin laimennuskerrointen laskemista varten Sick Maihak:n SIDOR monikaasuanalysointorilla laimennetuista näytevirtauksista. CO<sub>2</sub>:n mittaus on erittäin tärkeää mittausten onnistumisen kannalta, sillä näytteen laimeneminen lasketaan CO<sub>2</sub>-pitoisuuksista. Mittaus suoritettiin vuorotellen primäärilaimennuksen jälkeisestä tai sekundäärilaimennuksen jälkeisestä mittauspisteestä. Pakokaasun raaka-CO<sub>2</sub>:n mittasi VTT omilla mittalaitteillaan.

CO<sub>2</sub>:n mittaus tapahtuu kahdella infrapuna-anturilla, joista toinen mittaa CO<sub>2</sub>-pitoisuutta noin 5000 ppm:ään asti tarkasti ja toinen siitä suuremmilla pitoisuuksilla. Näyte suodatetaan, kuivatetaan ja pumpataan ennen analysointia olevalla

esikäsittelylaitteella. SIDOR-mittalaite on jatkuvatoiminen.

Laite kalibroitiin juuri ennen mittauskampanjaa, muttei sen aikana. Näytevirtaus  $\text{CO}_2$ -mittalaitteelle oli noin 1 l/min.

VTT:n mittaamia kaasumaisia päästöjä olivat muun muassa  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  ja  $\text{NO}_2$ ), hiilivedyt eli HC (engl. Hydrocarbons),  $\text{CO}$  ja  $\text{CO}_2$ . Mittalaite  $\text{NO}_x$ :n mittaamiseen oli kemiluminesenssidetektor (CLD, engl. Chemiluminescence Detector), HC-päästö mitattiin liekki-ionisaatiodetektorilla (FID, engl. Flame Ionization Detector) ja  $\text{CO}$ :n ja  $\text{CO}_2$ :n mittaamiseen käytettiin tietynlaista infrapuna-analysaattoria (NDIR, engl. Non-Dispersive Infrared Analyser).

#### 4.4 Näytteen käsittely, laimennus ja kuljetus

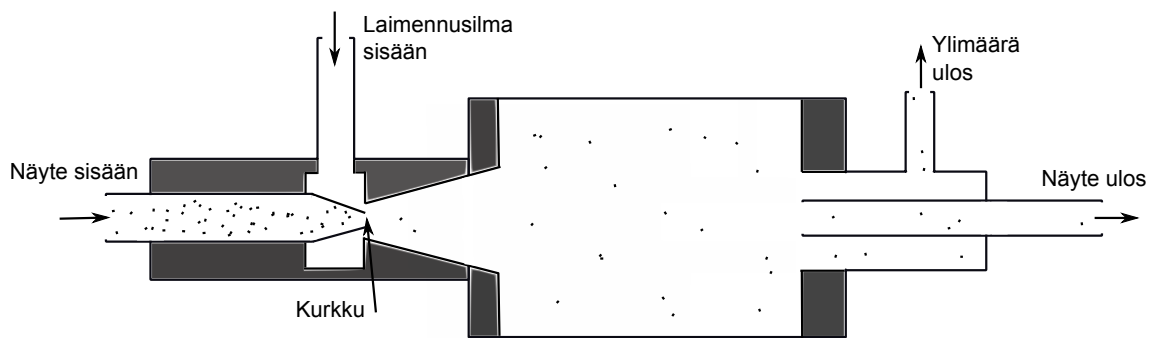
Termodenuuderin (TD, engl. Thermodenuder) käyttö arvioitiin tärkeäksi, sillä aiemmissa tutkimuksissa on huomattu, että kaasumoottorin tuottamista hiukkasista suuri osa on haihtuvia. Haihtuvuuden ja haihtumislämpötilan tunteminen auttaa hiukkasten koostumuksen selvittämisessä.

Termodenuuderi on terminen kaasuabsorboija, joka koostuu lämmitys- ja kaasuabsorptio-osasta. Lämmitysosassa laimennettu näyteaerosolivirtaus lämmitetään haluttuun lämpötilaan, jolloin haihtuvat hiukkaset ja hiukkasten haihtuvat osat haihtuvat kaasufaasiin. Kaasuabsorptio-osassa haihtuneet aineet viilennetään asteittain ja ne absorboituvat aktiivihilleen. Käytetty termodenuuderi on aerosolifysiikan laboratoriossa rakennettu ja se soveltuu erityisesti alle 50 nm hiukkasille, sillä näytteen viipymäaika TD:ssä on pieni, mikä minimoi pienten hiukkasten häviöt (Heikkilä *et al.*, 2009).

Näytevirtauksen laimennus suoritettiin kolmiosaisella laimennussysteemillä, joka koostui huokoinen putki -laimentimesta (Mikkanen *et al.*, 2000), viipymäaikaputkesta sekä ejektorilaimentimesta. Huokoinen putki -laimentimessa 50 lpm paineilmaa, joka on lämmitetty 30 °C:een, sekoitetaan näytevirtaukseen huokoisen putken läpi. Viipymäaikaputkessa tapahtuvat loppuun primäärilaimennuksen aikaansaamat muutokset aerosolissa, kuten esimerkiksi mahdollinen uusien hiukkasten synty nukleaatilla. Huokoinen putki ja viipymäaikaputki yhdessä muodostavat kokonaisuuden, jolla hiukaspäästö saadaan laboratorio-olosuhteissa muistuttamaan todellisessa ympäristössä syntyvää päästöä. Lopuksi näyteaerosolivirtausta laimennettiin vielä ejektorilaimentimen avulla kertoimella noin neljä.

Näytevirtauksen määrää säädettiin ohivirtauksella, jonka suuruus määrättiin massavirtasäätimen (MFC, engl. Mass Flow Controller) avulla (katso kuva 4.1). Ohivirtauksen määrää säätämällä siis saadaan aikaan haluttu primäärilaimennuskerroin. PDR:llä kuusi ohivirtaus oli noin 42 lpm ja näytevirtauksen määrä noin 8,5 lpm. Ejektorilaimentimelle meni siten noin 16,5 lpm laimennettua näytettä, jota laimennettiin noin 70 lpm:llä puhdasta paineilmaa. Pakokaasun kokonaisvirtaus pa-





Kuva 4.5: Havainnekuva ejektorilaimentimesta. Piirretty lähdettä Dekati, 2004 mukaillen.

koputuksessa, josta näytevirtaus otettiin, pidettiin 80 kg/h:ssa (noin 1030 lpm). Loput pakokaasusta ohjattiin suoraan poistoon.

Ejektorilaimennin oli Dekatin valmistama. Siinä paineilmaa syötetään suppenevan ja laajenevan suuttimen läpi, jonka kapeimmassa kohdassa eli kurkussa ilmavirtauksen nopeus kasvaa, mikä aiheuttaa kurkkuun paineen laskun. Paineen laskun seurauksena näyteilmavirtaus virtaa laimentimeen ejektorisuuttimen läpi. Näyteaerosolivirtaus ja laimennusilma sekoittuvat kammiossa, minkä jälkeen osa laimentusta näytevirtauksesta johdetaan mittalaitteille. Loput poistetaan ilmanpaineeseen. Ejektorin rakennetta ja toimintaa on havainnollistettu kuvassa 4.5. Ejektorin virtaukset säädetään kohdalleen paineilman painetta säätämällä.

Ejektorilaimennusta käytettiin kolmesta syystä. Laitteilla voi olla hiukkaspitoisuudelle, jonka ne pystyvät havaitsemaan sekä maksimi että minimi. Jotta maksimia ei ylitettäisi, täytyy näyteaerosolin olla tarpeeksi laimeaa. Toisaalta mittalaitteita tässä mittauskampanjassa oli paljon, joten ejektorilaimennusta tarvitaan myös, jotta kaikille laitteille riittäisi näytettä. Kolmas syy ejektorilaimentimen käytölle on laitteille menevän aerosolin paineen vakiointi normaalipaineeseen.

Painetta mitattiin näytevirtauksesta ennen ejektoria, ejektorin laimennusilma- ja näytevirtauksesta ejektorin jälkeen. Ejektorin paineilman ylipaine säädettiin painemittauksen avulla vakioksi 3,1 bariin.

Pienten pitoisuuksien vuoksi laimennusta jouduttiin säätämään mahdollisimman vähäiseksi. Primäärilaimennuskertoimeksi valikoitui kuusi, mitä alemmilla laimennuskertoimilla kosteuden tiivistyminen linjoihin ja laitteisiin olisi ollut vaarana. Myös suurempia laimennuskertoimia kokeiltiin, joten niiden eroja ja vaikutusta hiukkasten lukumääräpitoisuuteen ja kokoon voidaan tarkastella.

Näytelinjojen pituudet pyrittiin minimoimaan hiukkasten diffuusiohäviöiden pitämiseksi minimissä. Laimennussysteemiltä termodenuuderille kulki 125 cm pitkä letku, jonka halkaisija oli 8 mm. Siitä ELPI+:lle menneen letkun pituus oli 120

cm. TD:ltä PSM:lle kulki 40 cm pitkä ja UCPC:lle 55 cm pitkä letku, joiden halkaisija oli 6 mm. Nano-SMPS:lle termodenuuderilta kulkeva letku oli 170 cm pitkä ja EEPS:lle, joka sijaitsi kauimpana, 2 m. Nano-SMPS:lle kulkevasta letkusta noin puolet oli halkaisijaltaan 6 mm ja puolet 8 mm.

Pakokaasun lämpötila näytteenottopisteessä oli 400–420 °C ja SCR:n jälkeen olevassa näytteenottopisteessä hieman alempi. Lämpötila huokoinen putki -laimentimessa oli siten noin 80 °C. Ejektorilaimentimessa lämpötila laski noin 30 °C:een laimennusilman alhaisen lämpötilan vaikutuksesta.

## 4.5 Tulosten käsittely

Läpi lähes koko mittauksen näytteeseen tuli hiukkaspurskeita, jotka olivat peräisin mahdollisesti joko Smart Samplerista tai moottorin sytytyskatkoista. Näiden lisäksi uusista tiivisteistä peräisin olevat hiukkaset olivat yksi mahdollinen lähde ensimmäisten mittauspäivien myöhempää korkeampiin hiukkaspitoisuuksiin. Smart Sampler vaikutti aiheuttavan piikkien lisäksi hiukkaskonsentraation tason hetkeistä nousua, joka tasoittui hyvin hitaasti. Erityisesti ensimmäisen varsinaisen mittauspäivän data oli edellä mainituista syistä huonoa ja jätetään siksi lähemmän tarkastelun ulkopuolelle. Hiukkaspurskeet näkyivät Nano-SMPS-datassa korkeamman konsentraation piikkeinä, jotka kasvattavat keskihajontaa ja vaikuttavat joissain tapauksissa myös keskiarvoihin, koska purskeet saattavat nostaa pitoisuutta jopa kolmella kertaluokalla. Tästä syystä Nano-SMPS-data, jossa konsentraatio on kertaluokkia suurempi kuin muiden vastaavien pisteiden, eli kun  $dN/d\log d_p > 10^9$ , on jätetty tarkastelun ulkopuolelle.

EEPS:n datalle on tehty nollatason keskiarvon vähennys päiväkohtaisesti, mutta PSM:n, UCPC:n ja Nano-SMPS:n nollataso oli aidosti nollaa, joten niille ei ollut tarpeen vähentää nollatasoa. ELPI+:lla nollataso siirtyi mittauspäivän aikana, joten laitteen nollaus tarpeeksi usein oli tärkeää.

EEPS-, Nano-SMPS- ja UCPC-data olivat käytettävissä sellaisenaan, mutta ELPI+:n ja PSM:n datan saattaminen hiukkaskokojakaumiksi on kerrottu seuraavaksi. Tässä kappaleessa esitellään vielä myös, kuinka hiukkaskokojakaumista voidaan laskea hiukkasten kokonaispitoisuus, kuinka hiukkasten varausta on mitattu ja tulkittu ja kuinka laimennuskerroin ja hiukkashäviöt on laskettu.

ELPI+ mittaa asteilleen tullutta virtaa. Kullekin asteelle jääneiden hiukkasten lukumäärä voidaan laskea virroista kaavalla

$$N = \frac{I}{PneQ}, \quad (4.1)$$

jossa  $I$  on asteelle tullut virta,  $P$  varaaajan läpäisy,  $n$  hiukkasten keskimääräinen varaus,  $e$  alkeisvaraus ja  $Q$  tilavuusvirtaus ELPI+:n läpi. Varautumisaste  $Pn$  EL-

PI+:lle löytyy lähteestä Järvinen *et al.* (2014).

#### 4.5.1 PSM:n tulosten käsittely

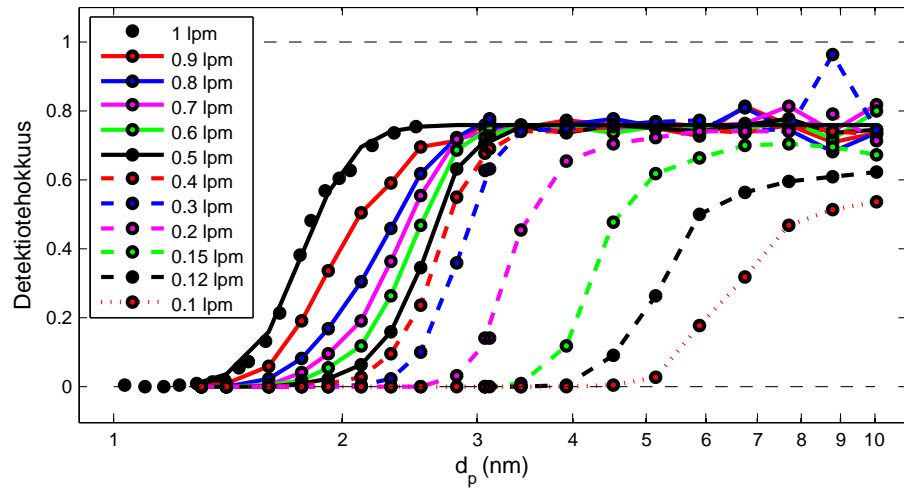
Ennen datankäsittelyä PSM:lle tehtiin siksi detektiotehokkuusmittaus eri saturaattorivirtauksilla ja hiukkasko'oilla, sillä käytetylle laitteelle PSM A10:lle saatavilla olivat ainoastaan detektiotehokkuuskäyrät ammoniumsulfaattihiukkasille liian suppealla liikkuvuuskokovälillä 1,22 – 2,85 nm. Siitä syystä ei saatavilla ollut myöskään inversiota PSM mittaamista pitoisuuksista eri saturaattorivirtauksilla haluttuun suureeseen eli pitoisuuksiksi eri hiukkasko'oilla. Pitoisuus hiukkaskoon funktiona on suure, joka useimmiten tahdotaan tietää, kun mitataan hiukkasten ominaisuuksia.

Mittaus suoritettiin hopeahiukkasilla, jotka generoitiin putkiuunissa. Hiukkaskoot välillä 1–10 nm valikoitiin DMA:n avulla ja jokaisella hiukkaskoolla käytiin läpi yhteensä 12 saturaattorivirtausta väliltä 0,1–1 lpm. PSM:n havaitsemaa lukumääräpitoisuutta kullakin saturaattorivirtauksella verrattiin lukumääräpitoisuuteen 1 lpm:n saturaattorivirtauksella ja 1 lpm:n saturaattorivirtauksen lukumääräpitoisuutta taas lähteestä Kangasluoma *et al.* (2013) löytyvään detektiotehokkuuskäyrään. Mittauksen tulokset on kerätty kuvaan 4.6. Kalibrointitavasta johtuen PSM:n yhteydessä käytetään liikkuvuuskokoja.

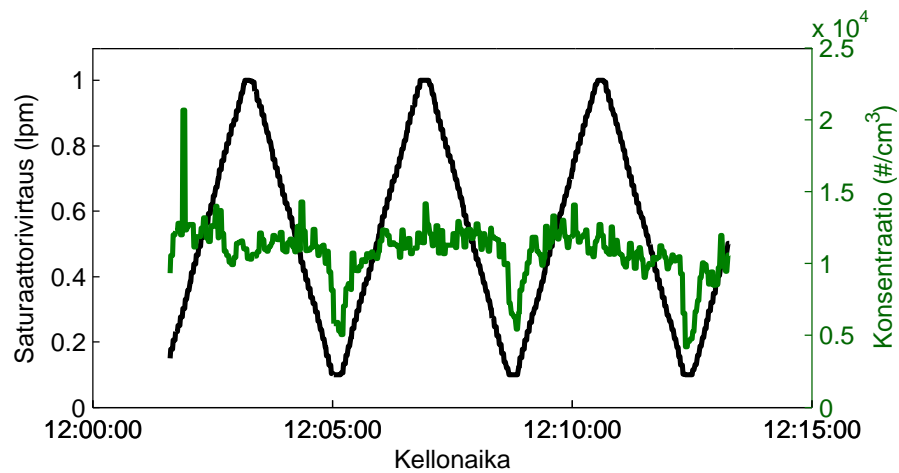
Detektiotehokkuus riippuu melko voimakkaasti hiukkasten materiaalista ja varauksesta (Kangasluoma *et al.*, 2013). Hopealla tehty detektiotehokkuusmittaus on kuitenkin paras saatavilla oleva mittaus inversion laadintaa varten, vaikka PSM:n detektiotehokkuus kaasumoottorin päästämille hiukkasille eroaakin todennäköisesti hopean vastaavasta.

PSM:n saturaattorivirtauksen liu'utustoiminto toimii kumulatiivisesti. Mitä suurempi PSM:n saturaattorivirtaus on, sitä pienempiä hiukkasia PSM kykenee kasvattamaan. Voidaan siis ajatella, että hiukkaset, joita PSM ei havaitse esimerkiksi saturaattorivirtauksella 0,2 lpm, mutta jotka se havaitsee saturaattorivirtauksella 0,4 lpm, ovat hiukkaskooltaan tietyllä välillä. Tämä väli määritetään detektiotehokkuuskäyrien avulla (katso kuva 4.6).

Ideaalitapauksessa tietyllä saturaattorivirtauksella mitattu detektiotehokkuus hiukkaskoon funktiona olisi porraskäyrä, mutta käytännössä se on kulmistaan pyöritynyt ja jopa hieman vino S-käyrä. Tehdään yksinkertaistus, että hiukkaskoot, jotka havaitaan yhdellä saturaattorivirtauksella, mutta ei enää astetta pienemmällä, määritellään siksi hiukkaskokoväliksi, jolla kyseisten saturaattorivirtausten detektiotehokkuus on 50 % maksimistaan. Detektiotehokkuus ei saavuta missään vaiheessa 100 %:a, vaan jää noin 76 %:iin (Kangasluoma *et al.*, 2013). Siksi 50 % maksimista tarkoittaa detektiotehokkuutta 0,38 (ks. kuva ). Tällä tavoin saadaan datankäsittelyä varten parametrit saturaattorivirtauksille ja niitä vastaaville hiukkasko'oille ja hiuk-



Kuva 4.6: PSM:n detektioitehokkuus eri saturaattorivirtauksilla. Kuva Heino Kuuluvainen.



Kuva 4.7: PSM:n saturaattorivirtauksen liu'utus ja sen vaikutus CPC:n havaitsemaan pitoisuuteen.

kaset voidaan jakaa neljään kokoluokkaan. Vain neljään kokoluokkaan on päädytty hajonnan pienentämiseksi saatujen hiukkaskokojakaumien keskiarvon ympärillä.

Saturaattorivirtausta skannataan eli liu'utetaan ensin pienestä virtauksesta suureen ja sitten takaisin pieneen virtaukseen. Yhdeksi skannaukseksi on laskettu se, kun saturaattorivirtaus on kulkenut kerran joko pienestä suureksi tai suuresta pieneksi. Hiukkaspitoisuus ei voi olla negatiivinen, joten negatiiviset pitoisuuden arvot on korvattu nolllalla. Kuvassa 4.7 on esimerkki siitä, kuinka saturaattorivirtausta skannataan ja miten se vaikuttaa PSM:n jälkeen olevan CPC:n havaitsemaan pitoisuuteen.

### 4.5.2 Laimennuskerroin

Primääri- ja kokonaislaimennuskerroin on laskettu CO<sub>2</sub>-pitoisuuksien avulla. CO<sub>2</sub>-pitoisuus mitattiin raakakaasusta, primäärilaimentimen jälkeen sekä sekundäärilaimentimen jälkeen. Myös CO<sub>2</sub>:n taustapitoisuus mitattiin. Primääri- ja kokonaislaimennuskertoimet laskettiin kaavoilla 4.2 ja 4.3

$$PDR = \frac{C_{CO_2,raaka} - C_{CO_2,tausta}}{C_{CO_2,prim} - C_{CO_2,tausta}} \quad (4.2)$$

$$DR = \frac{C_{CO_2,raaka} - C_{CO_2,tausta}}{C_{CO_2,kok} - C_{CO_2,tausta}}, \quad (4.3)$$

joissa  $C_{CO_2,prim}$  viittaa primäärilaimennuksen jälkeiseen ja  $C_{CO_2,kok}$  sekundäärilaimennuksen jälkeiseen hiilidioksidipitoisuuteen yksikössä ppm.

Hiilidioksidimittarissa oli kaksi anturia, joista toinen mittasi pitoisuudet, jotka olivat alle 5000 ppm ja toinen sitä korkeammat pitoisuudet. Korkeampaa pitoisuutta mittaavassa anturissa oli keskimäärin noin 750 ppm:n systemaattinen virhe, joka kasvoi mittausten aikana. Virhe on korjattu jokaisen mittauspäivän CO<sub>2</sub>-datalle erikseen.

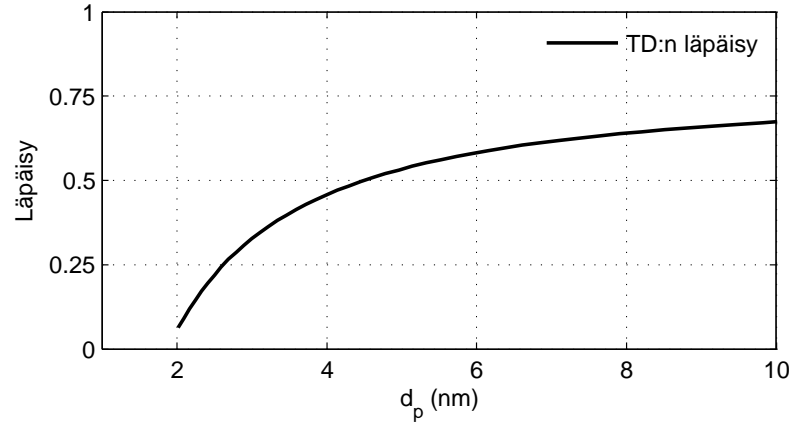
Kokonaislaimennuskertoimella on kerrottu kaikkien hiukkasmittalaitteiden data, jolloin on päästy pakoputkessa olevaan potentiaaliseseen hiukkaspitoisuuteen. Lisälaimennuksen laimennuskertoimella 36 on kerrottu vielä PSM:n ja UCPC:n data sekä oman lisälaimennuksensa laimennuskertoimella noin kaksi on kerrottu EEPS:n data.

### 4.5.3 Hiukkashäviöiden korjaus

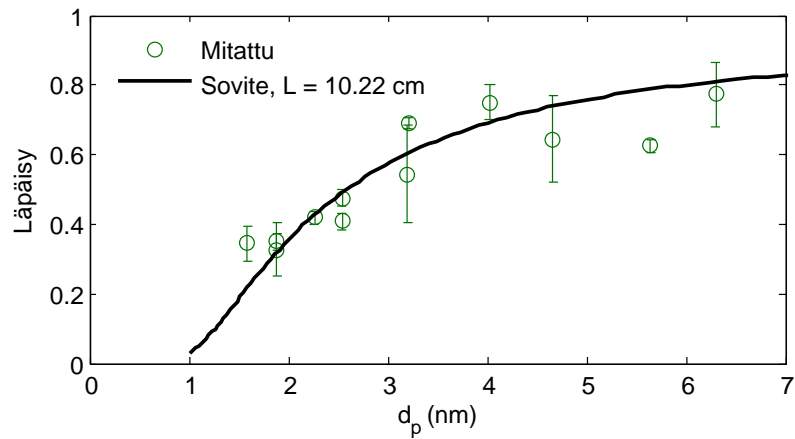
Termodenuuderin häviöt on korjattu Nano-SMPS:lle, EEPS:lle, HRLPI:lle ja PSM:n kokojakaumalle kertomalla hiukkaskokojakauma termodenuuderin hiukkaskoosta riippuvalla läpäisyllä eli kuljetustehokkuudella. TD:n häviökorjaus on tehty ainoastaan niillä ajanhetkillä, kun näytevirtaus on mennyt sen lävitse. Läpäisykäyrä (Heikkilä *et al.*, 2009) on piirretty tässä työssä oleellisella kokoalueella kuvaan 4.8.

PSM:n ja UCPC:n edessä olleen laimentimen häviöt on korjattu PSM:n hiukkaskokojakaumaan. Laimentimen häviöt on mitattu ennen datankäsittelyä. Putkiuunissa generoiduista hopeahiukkasista valittiin DMA:lla yksi liikkuvuuskoko kerrallaan. Hiukkaset johdettiin joko laimentimen läpi tai sen ohi ja mitattiin PSM:n ja CPC:n yhdistelmällä. Koska mittauskampanjassa laimentimen takana oli sekä PSM:n ja CPC:n yhdistelmä että UCPC, joille näytevirtaus on yhteensä 4 lpm, säädettiin virtaus 4 lpm:ään.

Kuvassa 4.9 on lisälaimentimen mitattu läpäisytodennäköisyys keskihajontoineen hiukkaskoon funktiona ja mittauksiin tehty sovite. Mittaustuloksiin sovitettu yhtälön 3.7 muotoinen käyrä vastaa diffuusiohäviöitä noin 10 cm:n matkalla. Laimen-



Kuva 4.8: Termodenuderin läpäisykäyrä eli kuljetustehokkuuden riippuvuus hiukkaskoosta (Heikkilä *et al.*, 2009).



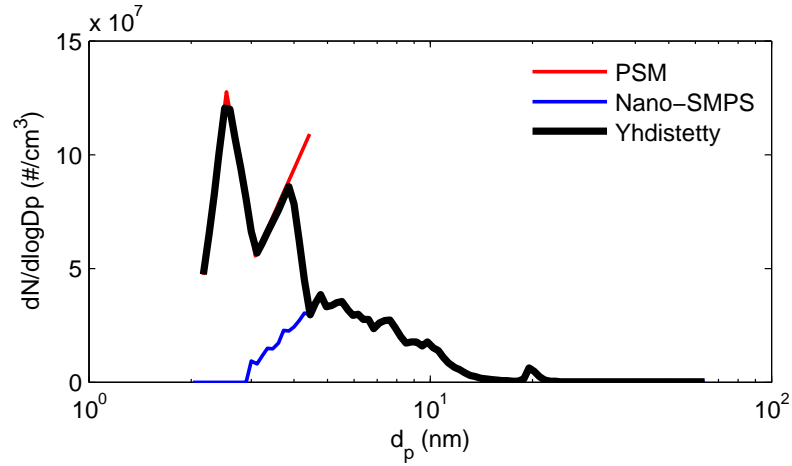
Kuva 4.9: Lisälaimentimen läpäisy ja sovite.

ninhäviöt on korjattu käyttäen kuvassa yhtenäisellä mustalla viivalla piirrettyä sovitekäyrää.

Siirtolinjoissa tapahtuvia hiukkashäviöitä ei ole korjattu. Näiden häviöiden suuruutta on arvioitu virhetarkastelun yhteydessä.

#### 4.5.4 Kokonaislukumääräpitoisuuden laskeminen ja päästökerroin

Kokonaispitoisuus on laskettu Nano-SMPS:n ja PSM:n hiukkaskokojakauman avulla. Ensin jakaumat on pitänyt asettaa päällekkäin. Laitteiden samoilta hiukkasko'oilta tuottamaa jakaumaa painotetaan kertoimella, joka pienimmillä hiukkasko'oilla painottaa enemmän PSM:n jakaumaa ja suuremmilla Nano-SMPS:n jakaumaa. Koolla alle 3,7 nm PSM-jakauman painokerroin on yksi ja Nano-SMPS-



Kuva 4.10: Kahden mittalaitteen mitaaman kokojakauman yhdistäminen.

jakauman painokerroin nolla kun taas PSM:n mitaaman hiukkaskokoalueen ulkopuolella Nano-SMPS:n jakauman painokerroin on yksi. Jakaumien yhdistäminen on havainnollistettu kuvassa 4.10.

Kokojakaumasta voidaan laskea myös hiukkasten kokonaistilavuus tai -massa, jos hiukkasten voidaan olettaa olevan pallomaisia ja niiden tiheys tiedetään. Kokonaismassa saadaan kertomalla tilavuus hiukkasten tiheydellä.

$$V = \sum \pi \frac{d_p^3}{6} \frac{dN}{d\log d_p} d\log d_p \quad (4.4)$$

Hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuus saadaan myös suoraan UCPC-datasta sekä PSM-datasta saturaattorivirtauksen ollessa 1 lpm. Termodenuuderin tai laimentimen häviöitä ei ole näissä korjattu, mutta pitoisuus on kerrottu kokonaislaimennuskertoimella. Yhdistetyn Nano-SMPS:n ja PSM:n hiukkaskokojakauman avulla lasketuissa kokonaislukumääräpitoisuuksissa termodenuuderin ja lisälaimentimen häviöt on korjattu.

Hiukkaspäästökerroin on laskettu kaavaa 3.9 käyttäen PSM:n kokonaislukumääräpitoisuutta. Savukaasuanalyysin mukaan hiilidioksidipitoisuus  $C_{CO_2}$  kosteassa pakokaasussa on noin 67400 ppm, kun jäännöshappipitoisuus on 6 %. Testimoottorin hyötysuhteena päästökertoimen laskennassa on käytetty arvoa  $\eta = 0,25$ .

#### 4.5.5 Varausmittausten tulosten käsittely

SMPS:ssä hiukkaset neutraloidaan Boltzmannin hiukkaskokoriippuvaan varausjakaumaan neutraloijassa. Ilman neutraloijaa SMPS mittaa hiukkasten valmiiksi olemassaolevan varausjakauman. SMPS:llä voidaan tutkia hiukkasten kantamaa varasta, kun verrataan sen mitaamaa hiukkaskokojakaumaa normaalikäytössä eli

neutraloija kiinnitettynä sen mittaamaan hiukkaskokojakaumaan neutraloija ohitettuna. Lasketaan

$$k = \frac{dN/d\log d_{p, \text{ neutraloija ohitettuna}}}{dN/d\log d_{p, \text{ neutraloija kiinnitettynä}}}. \quad (4.5)$$

$k$  on kerroin, jolla jakauma on korkeampi neutraloija ohitettuna. Kerrointa  $k$  voidaan käyttää yhdessä kappaleessa 3.5 esiteltyjen yhtälöiden kanssa hiukkasten varautuneisuuden ja varauksen syntylämpötilan arviointiin. Kertoimen  $k$  avulla voidaan arvioida hiukkasten syntylämpötilaa kaavaa 3.3 käyttäen.

ELPI:n koronavaraaja voidaan kytkeä pois päältä, jolloin mitataan hiukkasten nettovarausta. Jos ELPI:n mittaama varaus on negatiivinen koronavaraajan ollessa pois päältä kytkettynä, on hiukkasilla negatiivinen nettovaraus, jolloin läsnä saattaa kuitenkin olla sekä negatiivisesti että positiivisesti varautuneita ja lisäksi neutraaleja hiukkasia. ELPI:n mittaama positiivinen varaus viittaa vastaavasti positiiviseen nettovaraukseen.



## 5. TULOKSET JA POHDINTA

Tässä kappaleessa esitellään saadut tulokset, tehdään päätelmiä muun muassa hiukkasten lukumäärästä, koosta, syntypaikasta ja koostumuksesta sekä arvioidaan mahdollisia virhelähteitä ja virheen suuruutta.

Kaikissa esitetyissä tuloksissa on mitatut pitoisuudet kerrottu kokonaislaimennuskertoimella. Termodenuuderin ja lisälaimentimen häviöt on korjattu hiukkaskokojakaumiin ja hiukkaskokojakaumista laskettuihin kokonaispitoisuuksiin. UCPC:lla ja PSM:llä mitattuihin kokonaispitoisuuksiin häviöitä ei ole korjattu.

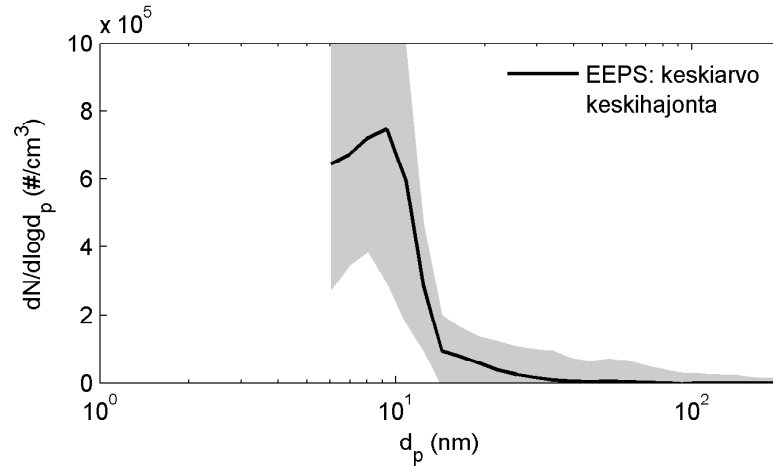
### 5.1 Pakokaasun hiukkaskokojakauma

PSM:ää ei ole käytetty koskaan aikaisemmin kaasumoottorien hiukkaspäästöjen tutkimuksessa, eikä koskaan aikaisemmin ole muullakaan tavalla mitattu kooltaan 1–3 nm hiukkasia, jotka ovat lähtöisin kaasumoottorin pakokaasusta. Koska alle 3 nm moottoriperäisiä hiukkasia ei ole mitattu, ei niistä tiedetä vielä kovin paljon, eikä tässä työssä PSM:llä saatavia tuloksia voida suoraan verrata vastaaviin tapauksiin.

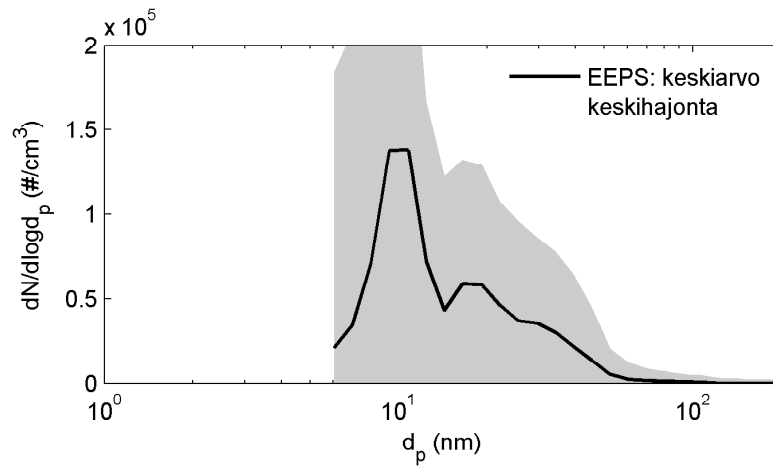
Lähteessä Hajbabaei *et al.* (2013) oli mitattu EEPS:llä CNG-bussin hiukkaspäästöjen lukumääräkokojakaumaa koostumukseltaan erilaisilla maakaasuilla transientin CBD-syklin yli (engl. Central Business District Cycle). He määrittivät hiukkaskokojakauman keskiarvon syklin yli EEPS:llä mitatuista hiukkaskokojakaumista ja kokojakauman huipun he totesivat olevan hiukkaskoon noin 10 nm kohdalla. Tässä työssä mitatut EEPS-jakaumat olivat hyvin samankaltaisia, tosin pitoisuudet olivat testimoottorissamme suuremmat.

Kuvissa 5.1 ja 5.2 on piirretty esimerkkinä EEPS:llä mitatuista jakaumista keskimääräiset hiukkaskokojakaumat kahdesta eri ajotilanteesta keskihajontoineen. Ensimmäisessä kuvassa on ollut käytössä öljy 1 ja moodi 4 ja mittaus on tehty TD ohitettuna, eli kuvassa ovat mukana sekä haihtumattomat että haihtuvat hiukaset. Toinen kuva on mittauspäivältä, jolloin mittaukset tehtiin SCR:n jälkeisestä pakokaasusta. Kuvan tapauksessa ureaa on lisätty SCR:ään ylimäärin ja mittaus on tehty TD ohitettuna. Keskihajonta jakauman keskiarvon ympärillä on erittäin suuri. Molemmissa tapauksissa jakauman huippu on noin 10 nm:n kohdalla ja yli 20 nm:n kokoisia hiukkasia ei hajonta huomioon ottaen EEPS:llä havaita.

Kun mittaus on tehty TD ohitettuna, mitataan sekä haihtuvia että haihtumattomia hiukkasia. Kun taas näytteen annetaan mennä 265 °C:een lämmitetyn TD:n



Kuva 5.1: Pakokaasun hiukkaskokojakauma öljyllä 1 ja moodilla 4 mitattuna EEPs:llä TD ohitettuna.

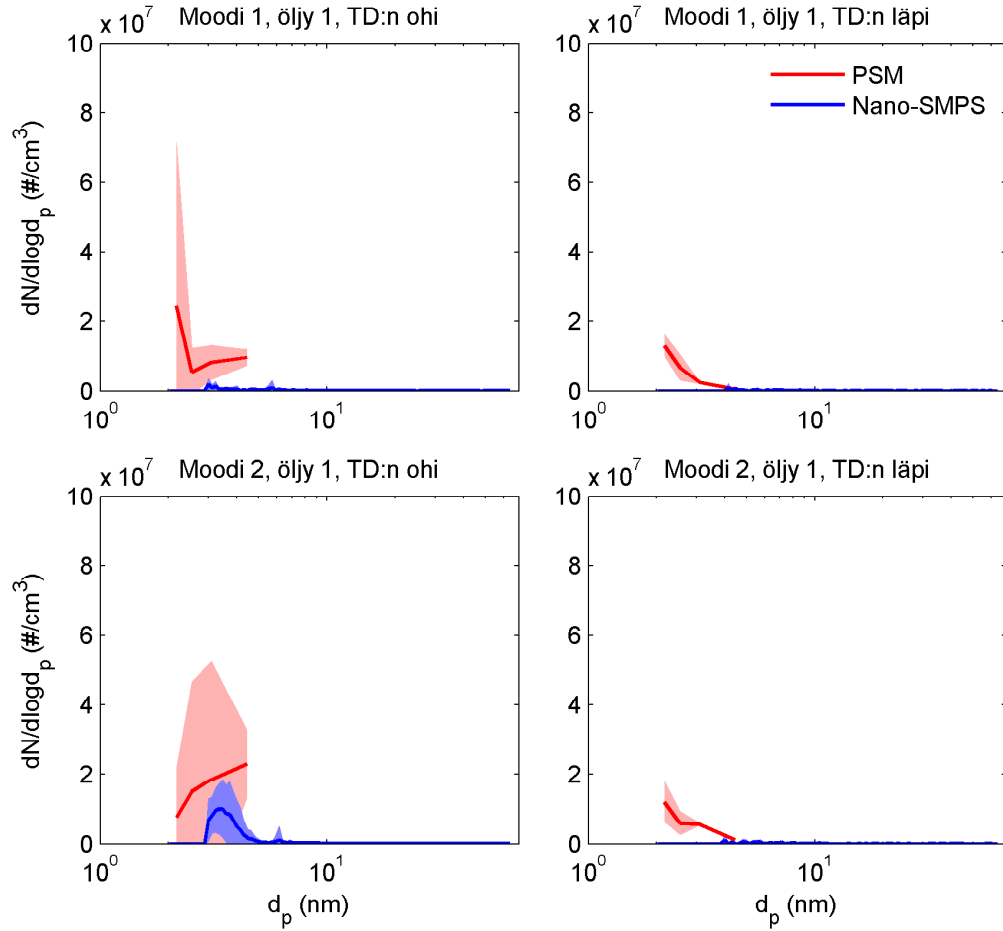


Kuva 5.2: Hiukkaskokojakauma mitattuna EEPs:llä. Ureaa ylimäärin.

läpi, TD:n jälkeen sijoitetuille mittalaitteille virtaavassa näytteessä ovat jäljellä vain kyseisessä lämpötilassa haihtumattomat hiukkaset.

Kuvissa 5.3, 5.4 ja 5.5 on piirretty eri moodeilla mitatut hiukkaskokojakaumat. Vertailun helpottamiseksi y-akselien asteikot ovat samat kaikissa kuvissa. Vaalealla punaisella viitataan PSM:n keskihajontaan ja vaalealla sinisellä Nano-SMPS:n. PSM-, Nano-SMPS- ja EEPs-jakaumissa  $d_p$  tarkoittaa hiukkasten liikkuvuuskokoa.

Etenkin kuvan 5.4 ja 5.5 alaosan jakaumista on huomattavissa jakauman huipun siirtyminen kohti pienempää kokoa, kun näyte on kulkenut termodenuuderin läpi. Haihtuvien ja haihtumattomien hiukkasten jakauman huippu on 3–5 nm:n kohdalla, kun pelkästään haihtumattomien hiukkasten kokojakauman huippu on noin 2 nm:n kohdalla. Jos katsotaan ainoastaan sinisiä Nano-SMPS-jakaumia, jakauman siirtyminen voi kertoa joko siitä, että TD:ssä hiukkasten pinnalta haihtuu materiaalia ja

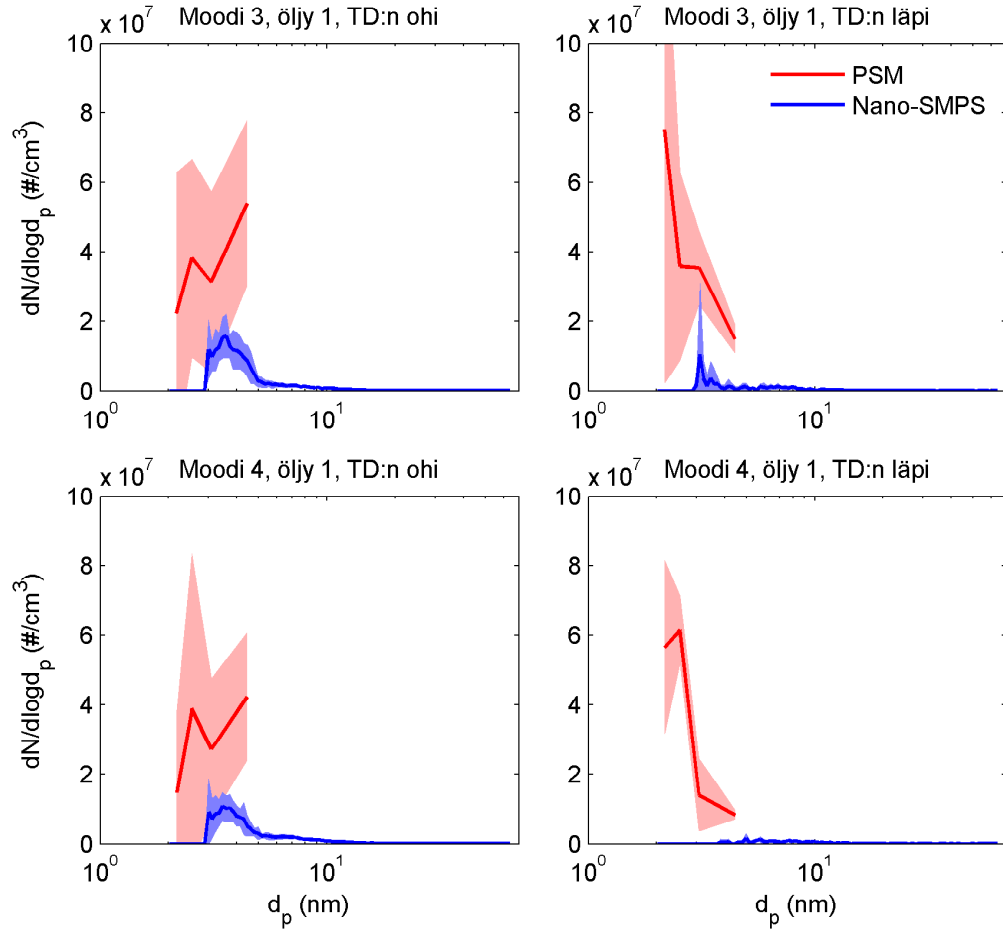


Kuva 5.3: Hiukkaskokojakauma öljyllä 1 ja moodeilla 1 ja 2. Vasemman puoleiset jakaumat on mitattu termodenunderi ohitettuna ja oikean puoleiset jakaumat on mitattu, kun näyte on kulkenut TD:n läpi. Vaalealla värillä kuvattu jakaumien keskihajontaa.

hiukkasten koko pienenee niiden lukumäärän pysyessä lähes samana tai siitä, että suurimmat hiukkaset haihtuvat TD:ssä herkimmin. Nano-SMPS- ja PSM-jakaumat yhdessä kuitenkin vahvistavat, että kyse on materiaalin haihtumisesta hiukkasten pinnalta, sillä hiukkaset, joita Nano-SMPS ei enää niiden koon vuoksi havaitse, näkyvät vielä PSM:lle.

Moodeilla 1 ja 2 eli esikuvamoottorin suurimpia kuormia vastaavilla moodeilla syntyneiden hiukkasten pitoisuus on pienin. Moodilla 1 hiukkaskoko myös TD ohitettuna mitatessa jää noin 2–3 nm:iin ja Nano-SMPS:n havaitsemat pitoisuudet ovat hyvin pienet. Suurin hiukkaspitoisuus syntyy moodilla 3.

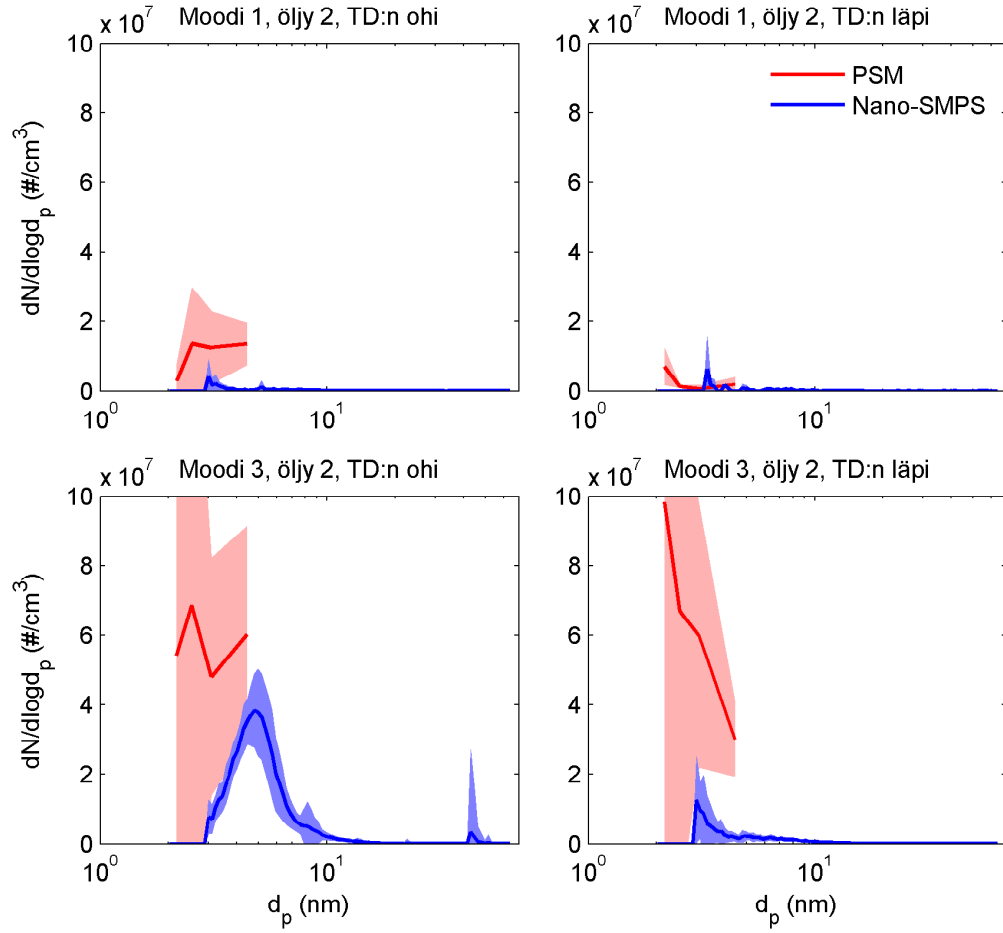
Öljyjen vertailu kertoo öljyä 2 käytettäessä syntyvän hieman enemmän ja hieman suurempia hiukkasia kuin öljyä 1 käytettäessä. Ero on havaittavissa molemmilla mitatuilla moodeilla ja molemmilla mittalaitteilla, sekä TD:n ohi että sen läpi mitattaessa. Öljyllä 1 on kuitenkin suurempi rikkipitoisuus, joten rikkipitoisuus ei selitä eroa.



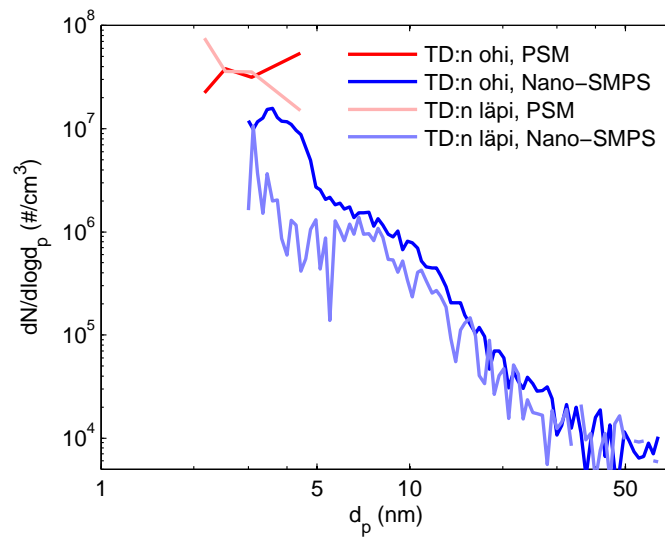
Kuva 5.4: Hiukkaskokojakauma öljyllä 1 ja moodeilla 3 ja 4.

Kuvassa 5.6 on öljyllä 1 ja moodilla 3 mitattu hiukkaskokojakauma, mutta kuvassa y-akselikin on logaritminen. Kuvassa erottuu selvästi myös toinen hiukkasmoodi kuvassa 5.4 näkyvän lisäksi. Tämän hiukkasmoodin hiukkaskoko on alle 20 nm. Moodi on haihtumaton ja lähes muuttumaton TD:ssä, mutta pienemmän moodin hiukkaskoko pienenee TD:ssä. Myös muilla moottorin moodeilla on havaittavissa samanlainen toinen hiukkasmoodi.

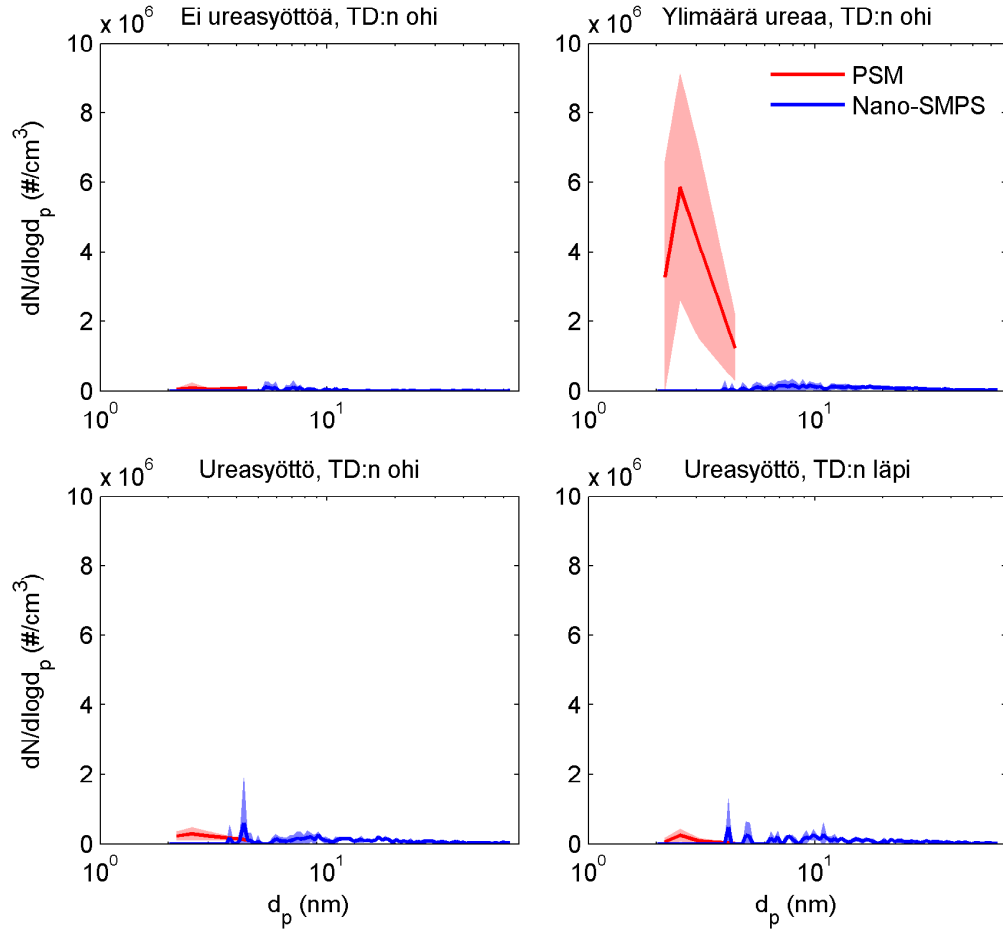
Kuvassa 5.7 on piirretty moodilla 1 ja öljyllä 2 mitatut hiukkaskokojakaumat SCR:n jälkeisestä pakokaasusta. Y-akselien asteikot eroavat edellisten kolmen kuvan y-akseleista, sillä pitoisuudet SCR:n jälkeen mitattaessa olivat huomattavasti matalammat kuin ilman SCR:n vaikutusta. Vaalealla punaisella viitataan jälleen PSM:n keskihajontaan ja vaalealla sinisellä Nano-SMPS:n. Kuvassa on jakauma tilanteesta, jossa ureaa ei syötetä lainkaan, tilanteesta, jossa sitä syötetään yli tarpeen ja normaalista ureansyöttötilanteesta mitattuna sekä TD:n läpi että sen ohi. Ilman ureansyöttöä sekä ylimäärin ureaa syötettäessä jakauma on mitattu TD:n ohi. SCR:n käyttö normaalitilanteessa poistaa suuren osan hiukkasista, minkä voi



Kuva 5.5: Hiukkaskokojakauma öljyllä 2 ja moodeilla 1 ja 3.



Kuva 5.6: Hiukkaskokojakauma öljyllä 1 ja moodeilla 3. Sekä y- että x-akseli logaritminen. Kuvassa jakaumat sekä TD:n läpi mitattaessa että se ohitettuna.

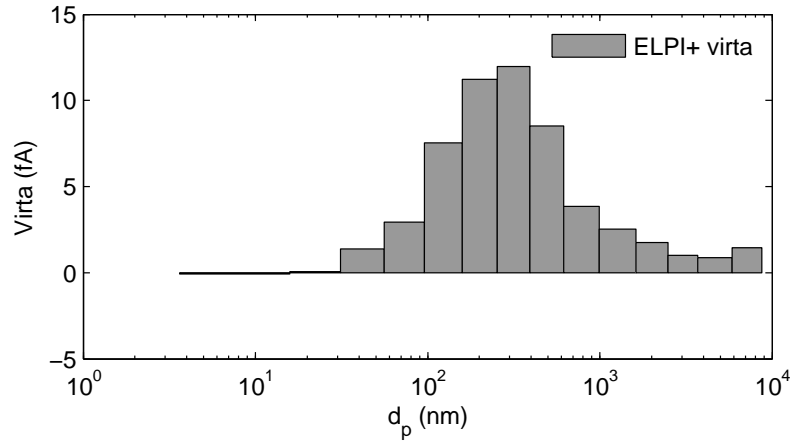


Kuva 5.7: Hiukkaskokojakauma moodilla 1 ja öljyllä 2, kun näytteenotto ollut SCR:n jälkeen. Alakuvissa ureasyöttö normaali, vasemmalla yläkuvassa ei ureasyöttöä ja oikealla yläkuvassa ureaa syötetty ylimäärin.

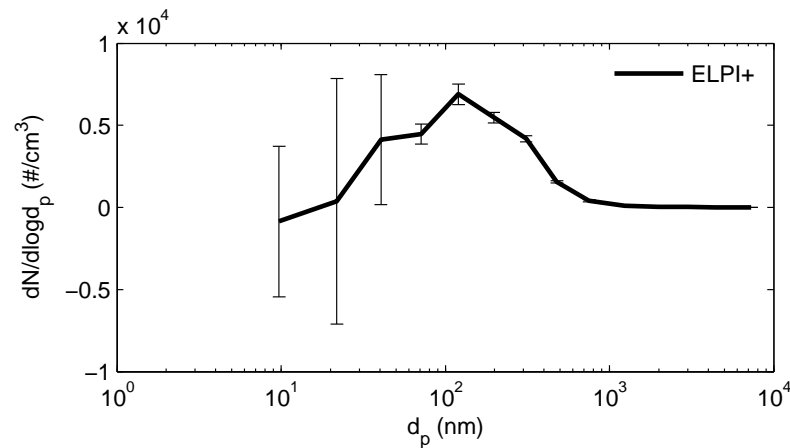
havaita vertaamalla kuvan 5.5 vasenta yläkulmaa ja kuvan 5.7 vasenta puolta. Pitoisuuksissa on yli kertaluokan ero. Tämä saattaa johtua siitä, että SCR toimii tällöin niin sanottuna diffuusiopatterina, jonka seinämille hiukkaset jäävät diffuusion vaikutuksesta. Toinen mahdollisuus on, että hiukkaspitoisuuden laskun saavat aikaan SCR:ssä tapahtuvat kemialliset reaktiot.

Ylimäärin ureaa syötettäessä havaitaan PSM:n avulla verraten korkea hiukkasmoodi, jonka huippu on noin 2,5 nm:n kohdalla. Nämä hiukkaset olisivat jääneet täysin huomaamatta ilman PSM:ää. Moodi jää sekä Nano-SMPS:ltä että EEPS:ltä (kuva 5.2) havaitsematta. Koska moodi liittyy urean syöttöön, täytyy sen hiukkasten koostua jostakin ureaperäisestä yhdisteestä, kuten esimerkiksi amiineista, jotka ovat nukleoituneet (Yu *et al.*, 2012).

ELPI+:lla nähtiin ureasyöttöpäivänä hiukkasmoodi, jonka huippu on kohdassa noin 100 nm. Myös muina päivinä ELPI+ näki hiukkasia, mutta niinä päivinä pitoisuudet ovat pieniä eikä tuloksia tarkastella tässä lähemmin.



Kuva 5.8: ELPI+:n virtajakauma näytteenoton ollessa SCR:n jälkeen normaalilla urean-syötöllä.



Kuva 5.9: SCR:n jälkeen mitattu hiukkaskokojakauma ELPI+:lla.

Kuvan 5.8 virtajakaumasta saadaan kuvassa 5.9 näkyvä hiukkaskokojakauma, jossa x-akselilla on hiukkasten aerodynaaminen koko. Nollatasoa ei ollut tarpeen korjata, sillä sen virrat olivat välillä  $\pm 0,5$  fA kaikissa kanavissa. Pitoisuuden keskijajonta alle 50 nm:n kokoisten hiukkasten kohdalla on erittäin suuri.

Tämän mittauskampanjan erityisyyden voi huomata vertaamalla eri mittalaitteiden tuottamaa hiukkasten lukumääräkokojakaumatietoa. Jos kokojakauman mittamiseen olisi käytössä ainoastaan EEPS, olisi jouduttu tulkitsemaan kokojakauman huipun olevan noin 10 nm (kuten Hajbabaei *et al.*, 2013) ja kokojakaumien olevan kuvan 5.1 kaltaisia. Jos käytössä olisi ollut ainoastaan Nano-SMPS, olisi kokojakauman huippukohdaksi tulkittu 4–5 nm (kuvat 5.3–5.7), mikä ei myöskään olisi pitänyt täysin paikkaansa. Vielä epätäydellisempi kokojakaumatieto olisi saatu, jos sen mittaamiseen käytössä olisi ollut vain ELPI+, jonka mittaama kokoalue on laaja, mutta

tähän mittaukseen ainoana mittalaitteena riittämätön.

## 5.2 Hiukkaspitoisuudet

Taulukkoon 5.1 on kerätty mitatut hiukkaspitoisuudet kaikissa toimintatiloissa molemmilla käytetyillä öljyillä. Hiukkaspitoisuudet on mitattu PSM:llä, joten luvuissa ovat mukana kooltaan yli 1–2 nm olevat hiukkaset. Taulukossa on ilmoitettu myös kokonaispitoisuuden keskihajonta kussakin toimintatilassa sekä kaavalla 3.9 lasketut hiukkaspäästökertoimet ja niiden keskihajonta.

Taulukko 5.1: Kokonaishiukkaspitoisuudet ja päästökertoimet

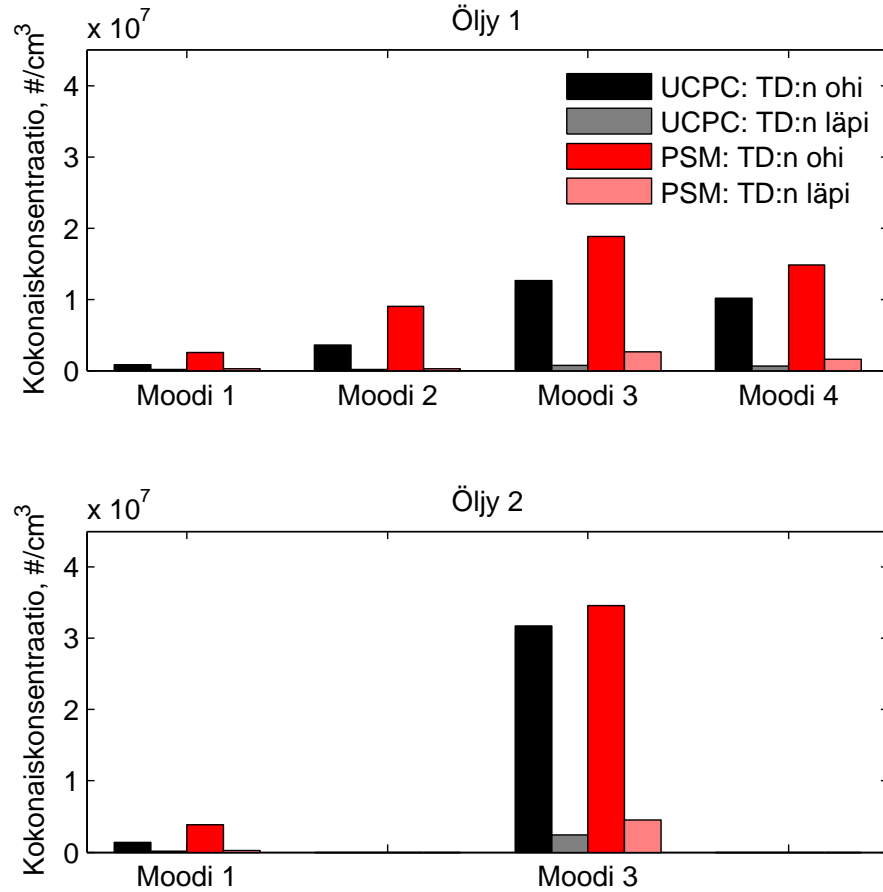
Toimintatila ja öljy	$N_{\text{kok}} \pm \sigma$ ( $10^6$ #/cm <sup>3</sup> )	$EF_N \pm \sigma$ ( $10^{13}$ #/kWh)
Moodi 1, öljy 1	$2,5 \pm 0,6$	$1,5 \pm 0,4$
Moodi 2, öljy 1	$9,0 \pm 5,3$	$5,5 \pm 3,2$
Moodi 3, öljy 1	$18,8 \pm 3,5$	$11,3 \pm 2,1$
Moodi 4, öljy 1	$14,9 \pm 3,5$	$8,9 \pm 2,1$
Moodi 1, öljy 2	$3,8 \pm 0,6$	$2,3 \pm 0,4$
Moodi 3, öljy 2	$34,6 \pm 6,7$	$20,7 \pm 4,0$

Kuvissa 5.10 ja 5.11 ovat hiukkasten kokonaispitoisuuden keskiarvot eri moodeilla sekä termodenuuderin ohitettuna että sen läpi mitattuna. Termodenuuderin lämpötila on ollut 265 °C. Kuvan 5.10 pitoisuuksia ei ole korjattu TD:n tai lisälaimentimen häviöillä, vaan kuviin on piirretty se pitoisuus, jonka mittalaitteet ovat todellisuudessa mitanneet kerrottuna laimennuskertoimella. Sitä vastoin yhdistetyistä PSM- ja Nano-SMPS-jakaumista lasketuissa pitoisuuksissa kuvassa 5.11 TD:ssä ja lisälaimentimessa tapahtuvat diffuusiohäviöt on otettu huomioon.

Pitoisuudet moodilla 3 ovat selvästi suuremmat, lähes kymmenkertaiset verrattuna moodiin 1, jolla syntynyt hiukkaspitoisuus oli pienin. Moodi 1 vastaa voimalaitoskaasumoottorin suurinta kuormaa, ja moodi 3 50 %:n kuormaa. Öljyn vaihtaminen öljyyn 2 yli puolitoistakertaisti hiukkasten kokonaislukumääräpäästön sekä moodilla 1 että moodilla 3. Hiukkaspäästökertoimet ovat välillä  $1\text{--}21 \cdot 10^{13}$  #/kWh.

Ilman häviökorjauksia, jotka diffuusiohäviöiden luonteen takia ovat erittäin huomattavat tarkastellun kokoisille hiukkasille, hiukkaset vaikuttavat haihtuvilta. Kuvassa 5.10 pitoisuus on selvästi alhaisempi, kun näyte on kulkenut termodenuuderin läpi. Kun pitoisuus on laskettu PSM:llä ja Nano-SMPS:llä mitattujen hiukkaskojakaumien yhdistelmästä, jolle häviökorjaukset on tehty, hiukkasten lukumäärät ilman TD:n vaikutusta ja sen kanssa ovat lähes yhtä suuret, eli hiukkaset ovat haihtumattomia. PSM:llä ja Nano-SMPS:llä mitatut hiukkaskojakaumat eivät ole kuitenkaan täysin yhtenevät, ja niiden yhdistäminen ei siksi ollut ongelmaton.

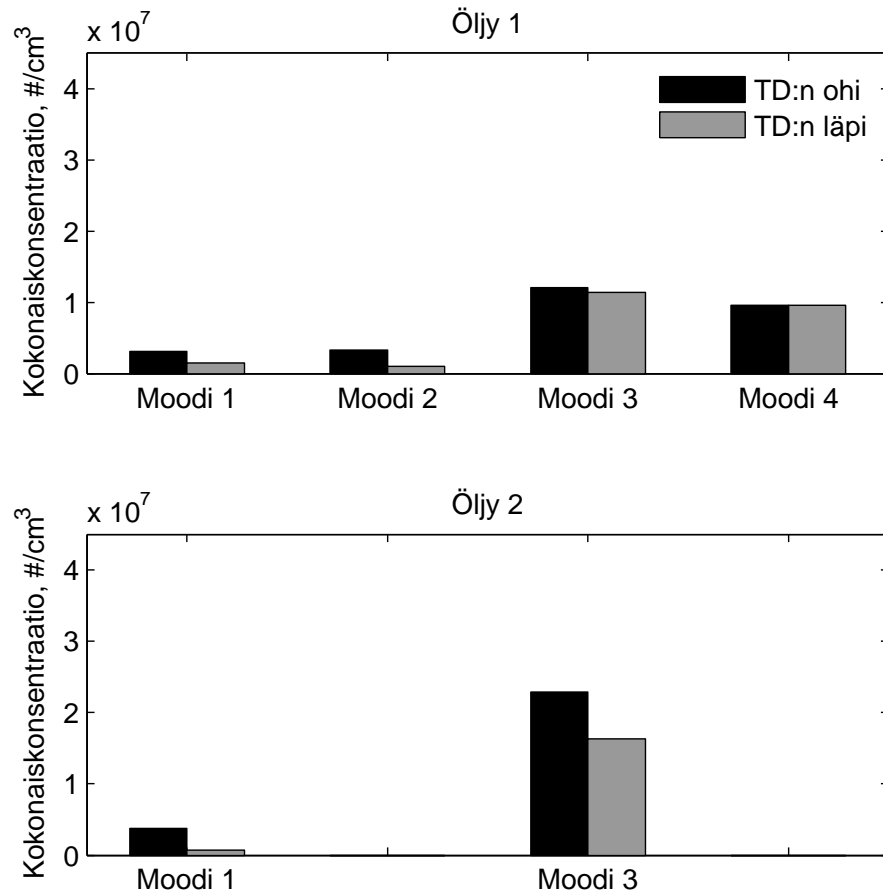




Kuva 5.10: Kokonaispitoisuudet eri moodeilla. Termodenuuderin tai lisälaimentimen häviöitä ei ole korjattu kuvassa.

Kuvassa 5.12 on esitetty hiukkasten kokonaispitoisuuden keskiarvot, kun näytteenotto on ollut SCR:n jälkeen. Tapauksissa, jossa ureaa on syötetty ylimäärin ja jossa ureansyöttöä ei ole ollut, on termodenuuderin ohitettu. Pitoisuuksia ei ole kuvassa korjattu TD:n tai lisälaimentimen häviökorjauksilla. SCR pienensi hiukkaskokumääräpäästöä kertaluokalla, kun urean syöttö oli normaali. Sama havainto tehtiin jo hiukkaskokojakaumista kuvassa 5.7.

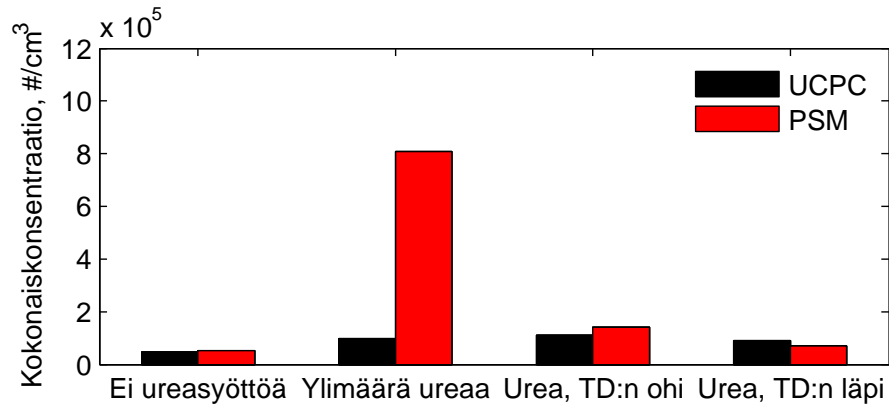
Ristovski *et al.* (2000) ovat mitanneet voimalaitoskaasumoottorin lukumääräpäästöksi  $2 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^7$   $\#/\text{cm}^3$ . Tässä työssä mitatut lukumäärähiukkaspäästöt ovat samaa suuruusluokkaa. Ushakov *et al.* (2014):n mittaaman raskaan dieselmoottorin, jonka polttoaineen rikkipitoisuus vastasi laivamoottorien dieselin rikkipitoisuutta, hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuus päästökertoimenä ilmoitettuna oli  $1 - 4 \cdot 10^{14}$   $\#/\text{kWh}$ . Pitoisuus on laskettu SMPS-jakaumasta ja siinä ovat mukana hiukkaset, joiden koko on välillä 14–600 nm. MAN B&W -merkkisessä laivadieselmoottorissa yli 10 nm:n kokoisten hiukkasten lukumääräpäästökerroin on  $7,27 \pm 2,71 \cdot 10^{15}$   $\#/\text{kWh}$  korkealla kuormalla ajettaessa (Petzold *et al.*, 2008), kun ri-



Kuva 5.11: Yhdistetystä SMPS- ja PSM-datasta lasketut pakokaasun hiukkasten kokonaispitoisuudet eri moodeilla.

kin massapitoisuus sen polttoaineessa on 2,21 %. Laivan hiukkaspäästö oli mitattu sen savukaasuvanasta. Molemmissa tapauksissa hiukkaspäästökerroin on suurempi dieselmoottorissa kuin tässä työssä mitatussa maakaasumoottorissa, vaikka tässä työssä mitattu hiukkaskokoalue on suurempi.

EU:n päästöstandardeissa raja-arvot hiukkasten lukumääräpäästölle ilmoitetaan haihtumattomille yli 23 nm:n kokoisille hiukkasille. Jotta raja-arvoihin vertaaminen olisi mahdollista, on Nano-SMPS-datasta laskettu lukumääräpitoisuus hiukkasille, joiden halkaisija on yli 23 nm. Tulokseksi saatu hiukkaspäästökerroin on  $6\text{--}221 \cdot 10^9$  #/kWh moodista ja voiteluöljystä riippuen. Se on selvästi pienempi kuin raskaille ajoneuvodieselmoottoreille säädetty raja-arvo  $8 \cdot 10^{11}$  #/kWh (DieselNet, 2014).



Kuva 5.12: Pakokaasun hiukkasten kokonaispitoisuudet eri tilanteissa, kun näytteenotto ollut SCR:n jälkeen. Termodenuuderin tai lisälaimentimen häviöitä ei ole korjattu kuvassa.

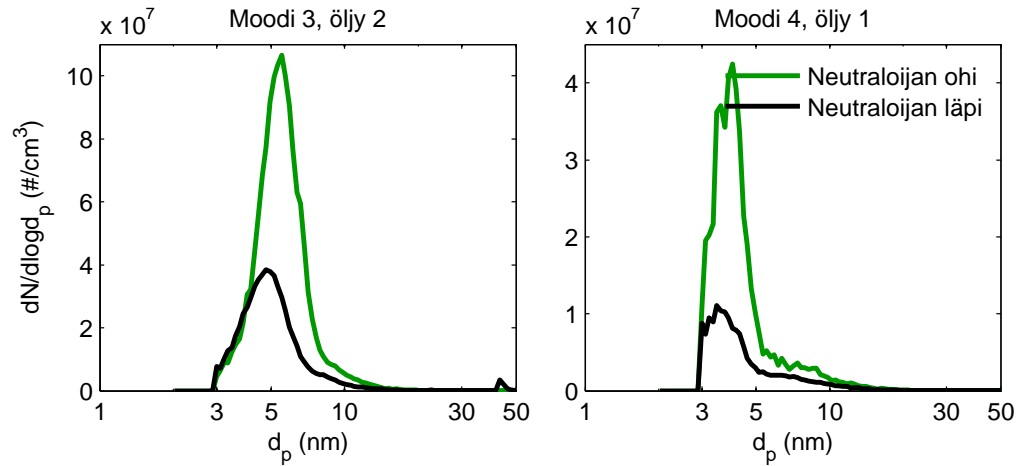
### 5.3 Pakokaasun hiukkasten varautuneisuus

Nano-SMPS:ää voidaan käyttää aerosolin positiivisesti varautuneiden hiukkasten osuuden arvioimiseen. Kuvassa 5.13 on havainnollistettu hiukkasten varauksen mitausta. Laitteella on mitattu hiukkaskokojakauma sekä normaalisti neutraloija kiinnitettynä että neutraloija ohitettuna. Nano-SMPS:n mittaama pitoisuus on suurempi neutraloija ohitettuna, koska silloin suurempi osa hiukkasista on varautunut.

Kuvasta 5.13 nähdään, että 3–10 nm:n hiukkasille jakaumien suhde  $k$  on noin kolme molempien havaittujen hiukkasmoodien kokoalueella ja sekä moodilla 3 että moodilla 4. Moodeilla 1 ja 2 hiukkasten lukumäärä Nano-SMPS:n mittaamalla kokoalueella oli pieni, joten jakaumat eivät olleet yhtä säännöllisiä ja  $k$ :n arviointi niistä oli hankalampaa. Niistäkin oli kuitenkin havaittavissa ilmiö, että jakauma oli korkeampi neutraloija ohitettuna. Monivarautuminen alle 12 nm:n kokoisilla hiukkasilla on mitätöntä, joten sekä neutraloija ohitettuna että se kiinnitettynä kaikki varautuneet hiukkaset ovat kerranvarautuneita.

Kuvaan 5.14 on piirretty kerran positiivisesti varautuneiden hiukkasten osuus sekä Boltzmannin että Wiedensohlerin mukaan kaavoja 3.3 ja 3.4 käyttäen ja kyseiset jakaumat kolminkertaisina. Varautuneiden hiukkasten osuus oli noin kolminkertainen, kun neutraloija oli ohitettu. Kuvassa on lisäksi 600 °C vastaava Boltzmannin varausjakauma. Boltzmannin varausjakauma aliarvioi erittäin selvästi varautuneiden osuutta. Wiedensohlerin mukaan varautuneiden osuus oli noin 5 % hiukkasista, kun Boltzmannin mukaan varautuneita olisi kertaluokkia pienempi osuus.

Boltzmannin varausjakauman avulla on kuitenkin arvioitu, mikä hiukkasten syntylämpötila saattaisi olla. 6 nm:n kokoisten hiukkasten varausosuus 60 °C:ssa vastaa kaavan 3.3 mukaan hiukkasilla havaittua varausosuutta ja 2 nm:n kokoisten hiukkasten varautumistodennäköisyys 600 °C:ssä on kaavan 3.3 mukaan samanlainen kuin 6



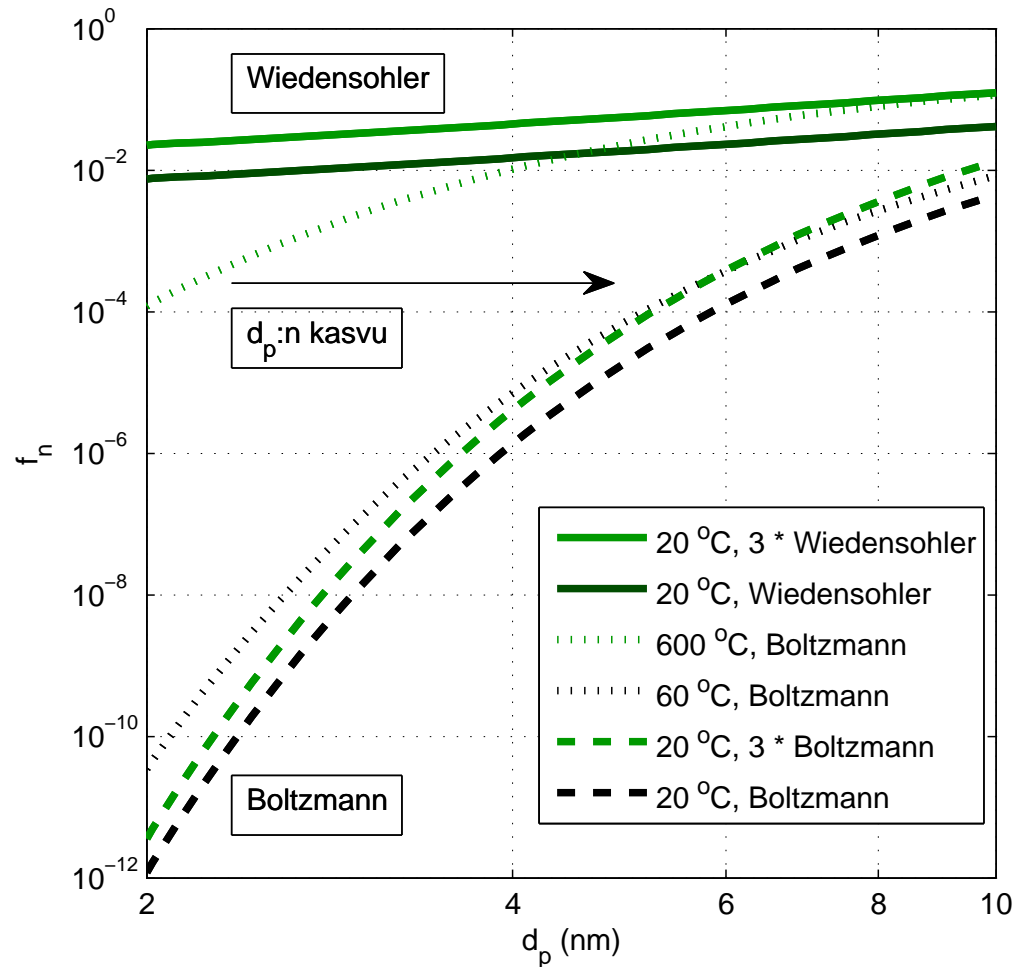
Kuva 5.13: Nano-SMPS:llä mitatut hiukkaskokojakaumat moodeilla 3 ja 4, kun neutraloija on kiinnitettynä ja kun se on ohitettu.

nm:n kokoisten hiukkasten varautumistodennäköisyys 60 °C:ssä. Kuvan perusteella hiukkaset ovat voineet syntyä 60 °C:ssä. Toisaalta hiukkaset voivat olla syntyneet jo moottorissa ja kasvaneet laimennusprosessissa, jolloin niiden mitattu koko ja varausjakauma eivät enää vastaa toisiaan. Tämä on havainnollistettu kuvassa hiukkasten kasvua kuvaavalla nuolella.

Näytteen huokoinen putki -laimentimessa ja viipymäaikaputkessa viettämä aika on noin kolme sekuntia. Kaavan 3.5 voidaan laskea tietyn varauksen saavuttamiseen vaadittava aika, kun varautuminen tapahtuu bipolaarista tehokkaammalla unipolaarisella diffuusiovarautumisella. Kaavan avulla saadaan siten alaraja ajalle, joka tarvitaan mitatun varauksen saavuttamiseen, kun varautuminen on bipolaarista. Alaraja 6 nm:n hiukkasen varautumiseen tarvittavalle ajalle laimennusprosessin noin 80 °C:ssa on yli 200 tuntia, vaikka ionien lukumäärä laimennusprosessissa olisi tuhatkertainen verrattuna ilmassa tavallisesti olevien ionien lukumäärään. Ajan alarajan laskemiseen käytettiin Wiedensohlerin kaavaa varautuneiden osuudelle 3.4. Ionien lukumäärää laimennuksessa ei kuitenkaan tiedetä, joten tulosta ei voi pitää täysin varmana. Varautuminen on tapahtunut joka tapauksessa joko laimennusprosessin aikana tai ennen sitä, sillä laimennuksen jälkeen ionipitoisuus on siihen liian pieni, kun ionittoman ilman osuus laimennuksen jälkeisessä aerosolissa yli 20-kertainen verrattuna näyteilmavirtaukseen.

Se, että Nano-SMPS havaitsee hiukkasia neutraloija ohitettuna tarkoittaa, että osalla hiukkasista on varaus. Koska laimennusilma on ionitonta, täytyy varauksen jollakin tavalla olla läsnä pakokaasussa. Vaihtoehtoja ovat, että hiukkaset ovat ole-massa ja varautuneita jo moottorissa tai että pakokaasussa on vapaita ioneja, jotka varaavat hiukkaset näytteenoton ja laimennusprosessin aikana.

Lopputulena Nano-SMPS:llä tehdyistä varausmittauksista voi sanoa, että hiuk-

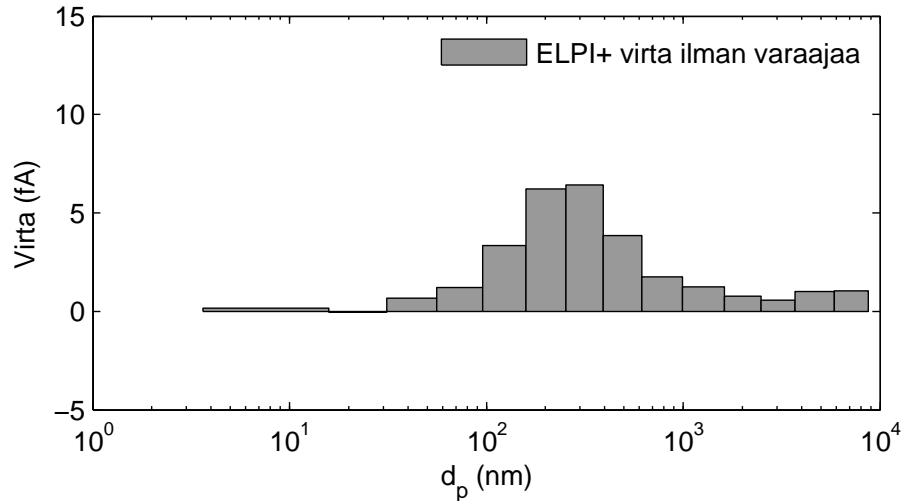


Kuva 5.14: Kerran varautuneiden hiukkasten osuus Wiedensohlerin mukaan sekä Boltzmannin mukaan eri lämpötiloissa. Kuvassa myös varautuneiden osuus huoneenlämpötilassa kerrottuna kolmella.

kaset olivat noin kolme kertaa varaantuneempia ennen Nano-SMPS:n neutraloijaa kuin sen jälkeen. Boltzmannin varausjakaumayhtälö ei päde alle 10 nm:n hiukkasille, joten hiukkasten syntylämpötilaa ei voi sen avulla todeta. Huoneenlämpötilassa kooltaan 3–10 nm:n hiukkasista varautuneita on Wiedensohlerin mukaan 1–4 %, ja mittaamistamme hiukkasista varausta oli siten noin 3–12 %:lla hiukkaskoosta riippuen.

Nano-SMPS-varausmittauksia tehtiin myös SCR:n jälkeisestä pakokaasusta mitattaessa, ja hiukkaskokojakaumat olivat samankaltaisia kuin kuvassa 5.13. Koska hiukkasten lukumääräpitoisuus oli silloin hyvin pieni, ei mittauksesta saatu kuitenkaan kovin luotettavaa tulosta. Tapauksen lähempi tarkastelu myöhemmissä mittauksissa olisi mielenkiintoista ja voisi antaa lisätietoa hiukkasten varauksesta ja synnystä.

Jos ELPI+:n impaktoriasteelle törmäävien hiukkasten positiivisten ja negatiivisten varausten lukumäärä on sama, kumoavat varaukset toisensa ja ELPI+:n elektro-



Kuva 5.15: ELPI+:lla mitattu virtajakauma, kun ELPI+:n varaaja oli pois päältä.

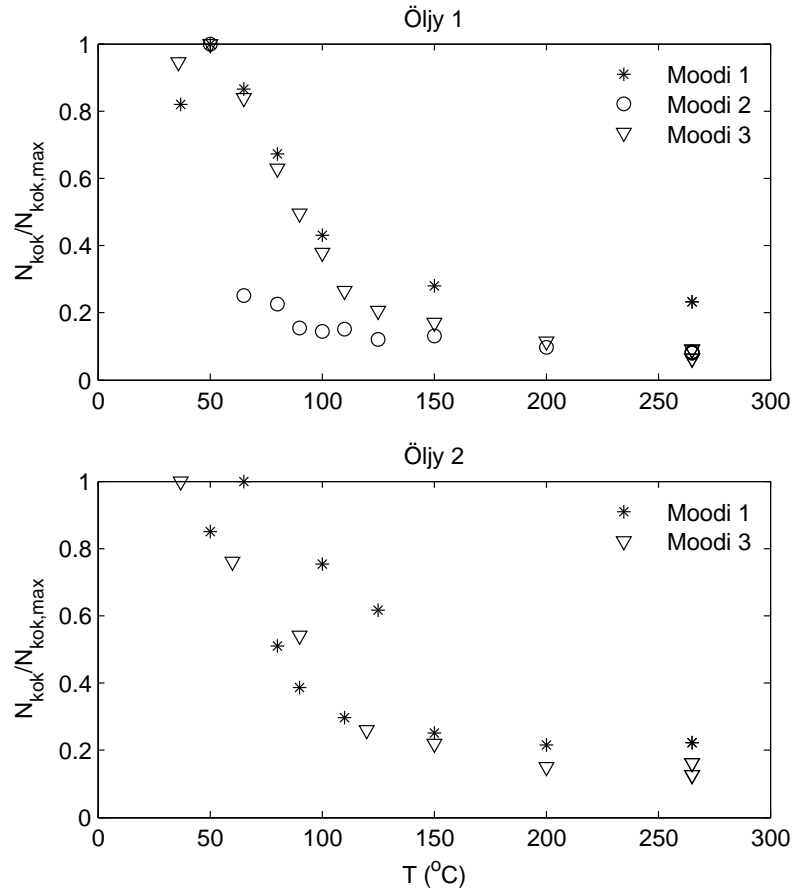
metri ei havaitse hiukkasia. Jos hiukkasten nettovaraus on negatiivinen, elektrometri havaitsee nollassa matalamman virran ja toisaalta jos nettovaraus on positiivinen, elektrometrien havaitsema virta on positiivinen. SCR:n jälkeen mitatessa hiukkasilla, joiden läpimitta oli yli 60 nm, voitiin ELPI+:lla havaita positiivinen nettovaraus, kun ELPI+:n varaaja oli pois päältä. Muina mittauspäivinä pitoisuudet olivat niin pienet, että varausmittauksen aikana ELPI+:n asteiden virrat eivät poikenneet tarpeeksi selvästi virtojen nollassa. Kuvassa 5.15 on esitetty ELPI+:lla mitattu virtajakauma, jota mitatessa ELPI+:n varaaja oli pois päältä.

## 5.4 Hiukkasten haihtuvuus

Hiukkasten haihtuvuutta ja haihtumislämpötilaa on mitattu termodenuuderin avulla viemällä näyte eri lämpötiloihin lämmitetyn TD:n läpi. Kuvissa 5.16 ja 5.17 on hiukkasten jäljellä oleva kokonaislukumääräpitoisuusosuus eli lukumääräpitoisuus  $N_{\text{kok}}$  tietyssä TD:n lämpötilassa verrattuna TD:n läpi kulkeneen aerosolin hiukkasten maksimilukumääräpitoisuuteen  $N_{\text{kok,max}}$ . Maksimilukumääräpitoisuus mitattiin pienimmillä TD:n lämpötiloilla (30–50 °C).

Ensimmäisen kuvan pitoisuudet on mitattu UCPC:n kokoalueella oleville hiukkasille ja toisen kuvan PSM:n kokoalueella oleville. UCPC:n kokoalueella muutama piste poikkeaa linjasta, mutta muuten laitteilla mitatut käyrät tukevat toisiaan. Kuvien mukaan hiukkasten haihtuminen tapahtuu noin 90 °C:ssa, välillä 50–150 °C. Lukumäärä tippuu noin 20 %:iin alkuperäisestä, mikä tarkoittaisi hiukkasten olevan erittäin haihtuvia.

Havainto hiukkasten haihtuvuudesta on kuitenkin ristiriidassa sen kanssa, millaisia mitatut kokojakaumat olivat, kun aerosolinäyte oli kulkenut TD:n läpi. Myös

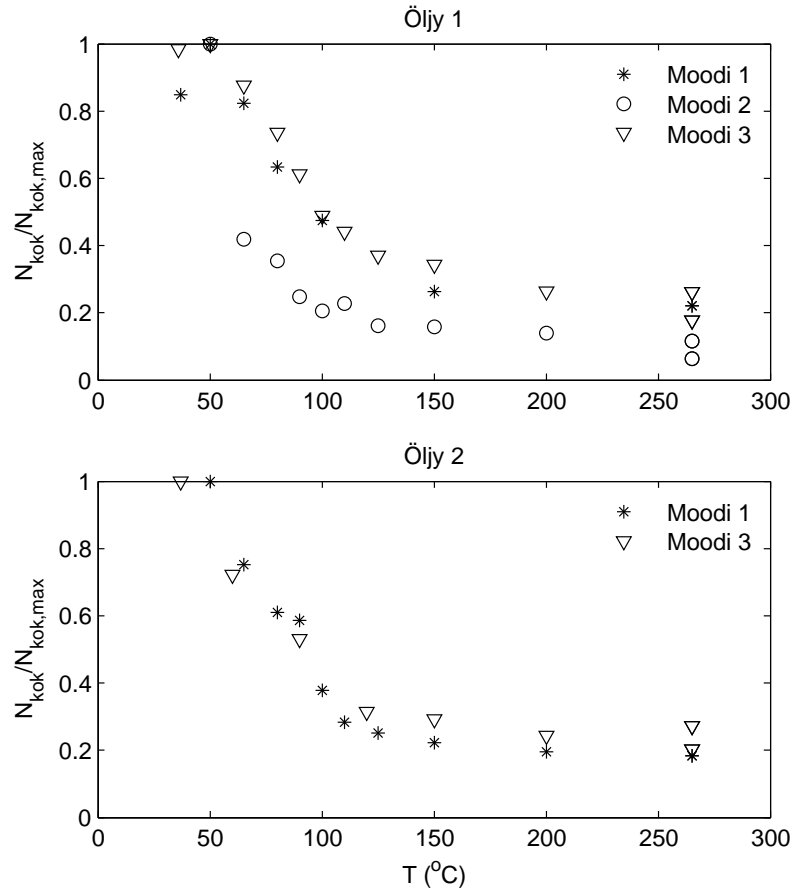


Kuva 5.16: UCPC:lla mitattu hiukkasten haihtuvuus lämpötilan funktiona. Termodenunderin tai lisälaimentimen häviöitä ei ole korjattu kuvassa.

yhdistetyistä PSM- ja Nano-SMPS-jakaumista laskettujen kokonaispitoisuuksien perusteella hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuus pysyy lähes samana, vaikka näyte lämmitettäisiin 265 °C:een.

Nukleatiohiukkasia on pidetty haihtuvina, mutta viimeisen viidentoista vuoden aikana on havaittu, että joillain niistä on kiinteä haihtumaton ydin (esim. Rönkkö *et al.*, 2007). Eräs selitys yllä havaitulle ristiriidalle voisi olla, että ytimen koko on niin pieni, ettei sitä perinteisillä hiukkaskokomittalaitteilla pysty mittaamaan, ja siksi mittalaitteen tuloksen perusteella näyttää siltä, että hiukkanen haihtuu kokonaan aerosolia kuumennettaessa. PSM:llä kuitenkin nähdään sama trendi kuin Nano-SMPS:llä, kun katsotaan sen mittaamaa kokonaispitoisuutta, vaikka pienin PSM:n havaitsema hiukkanen voi olla halkaisijaltaan vain alle 2 nm.

Ristiriita selittyy lopulta diffuusiohäviöillä. Noin 90 °C:ssa hiukkasten pinnalta haihtuu materiaalia siten, että niiden läpimitta pienenee 3–5 nm:stä 1–3 nm:iin. Koska diffuusiohäviöt ovat niin voimakkaasti kokoriippuvia tässä kokoluokassa (ks. kuvat 4.8 ja 4.9), tapahtuu kuvissa 5.16 ja 5.17 nähtävä Nano-SMPS:llä ja PSM:llä

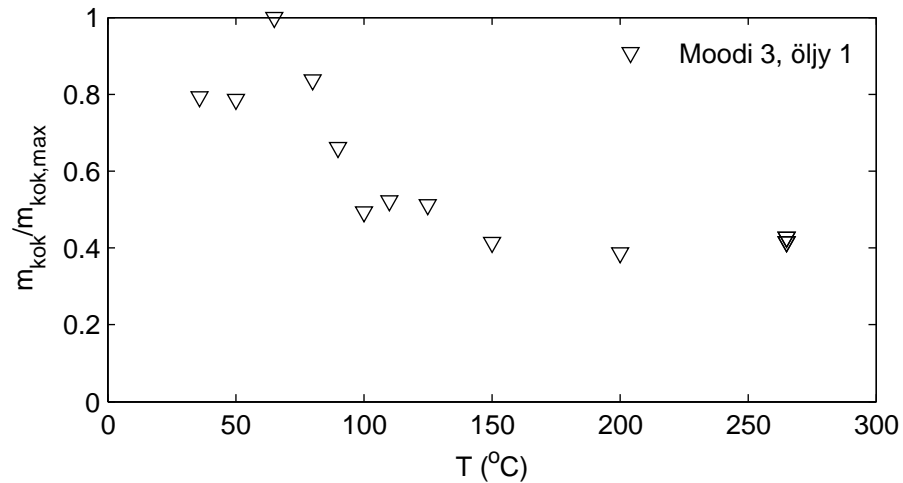


Kuva 5.17: PSM:llä mitattu hiukkasten haihtuvuus lämpötilan funktiona. Termodenuuderin tai lisälaimentimen häviöitä ei ole korjattu kuvassa.

havaittu pitoisuuden lasku; hiukkaskoon pienennettyä haihtumisen seurauksena termodenuuderin ja lisälaimentimeen jää diffuusiolla noin 80 % niistä hiukkasista, jotka hieman suuremmalla hiukkaskoolla vielä päätyivät UCPC:lle ja PSM:lle asti. Esimerkiksi 5 nm:n kokoisten hiukkasten TD:n ja lisälaimentimen kokonaisläpäisytodennäköisyys on noin 0,4, kun 2,5 nm:n kokoisille hiukkasille se on noin 0,08. Lukumääräpitoisuuden lasku kuvissa 5.16 ja 5.17 selittyy siis kokonaan hiukkaskoon muutoksesta johtuvalla diffuusiohäviöiden kasvulla.

Tavallisesti haihtuvuus raportoidaan kirjallisuudessa sen avulla, miten lämpötila vaikuttaa jäljellä olevan hiukkasmassaan. Hiukkasmassa on laskettu aiemmin tässä työssä selitetyllä tavalla kooltaan noin 1,5–64 nm:n kokoisille hiukkasille ja jäljellä oleva hiukkasmassa on piirretty lämpötilan funktiona kuvaan 5.18. Jäljellä olevaa hiukkasmassaa TD:n lämpötilan funktiona ei pystynyt lainkaan piirtämään moodilla 1 ja moodilla 2 syntyville hiukkasille niiden massan vähyyden vuoksi. Kuvasta 5.18 huomataan, että hiukkasmassa käyttäytyy TD:n lämpötilan funktiona samankaltaisesti kuin hiukkasten lukumääräkin ja haihtuminen on voimakkainta lämpötilan





Kuva 5.18: Yhdistetyistä PSM- ja Nano-SMPS-jakaumista laskettu jäljellä oleva eli haihtumaton hiukkasten massa lämpötilan funktiona.

ollessa noin 90 °C.

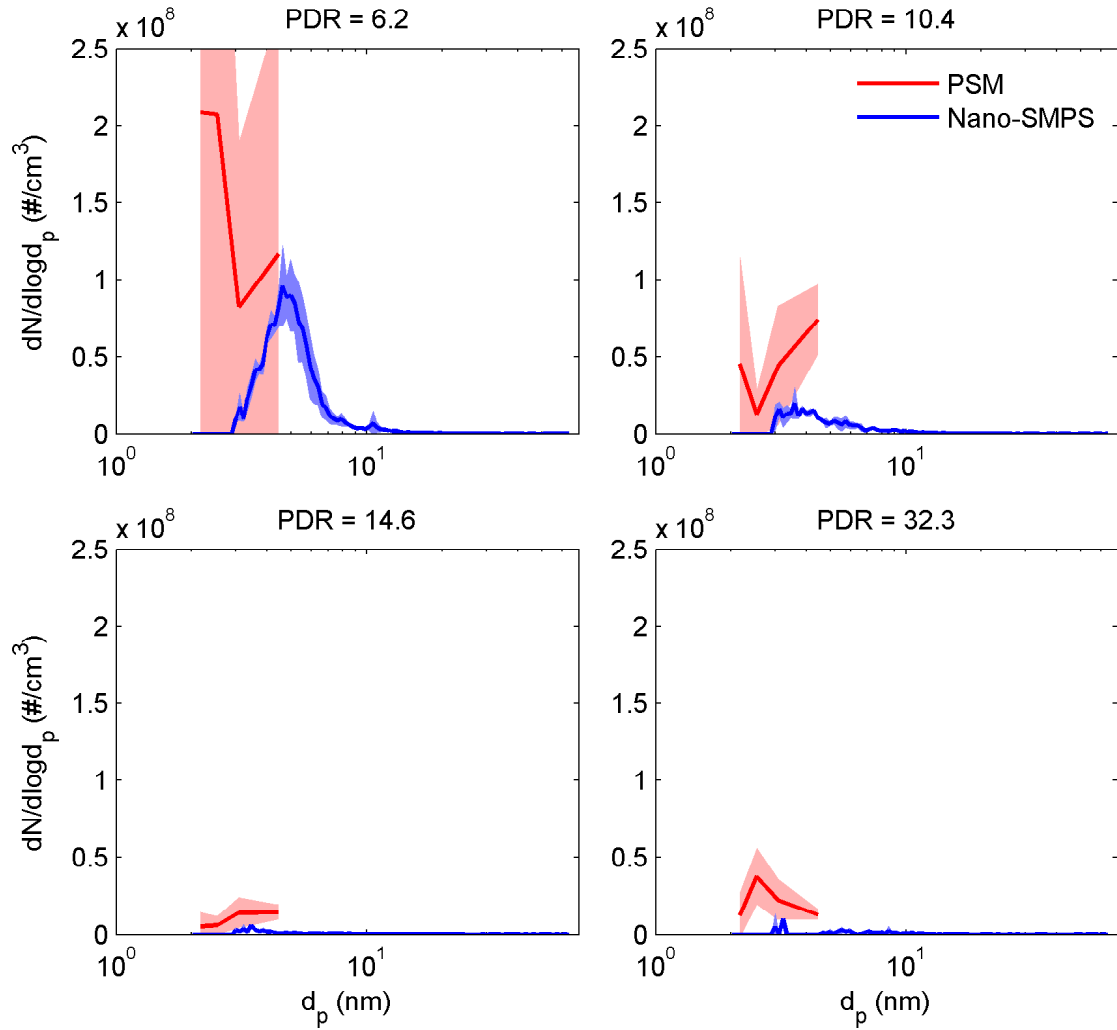
Bullock ja Olfert (2014):n mukaan kaasumoottorin pakokaasun hiukkasten tilavuuspitoisuus pienenee alle 1 %:iin alkuperäisestä 150 °C:ssa, mikä havainto ei ole yhteneväinen tässä tutkimuksessa mitatun kanssa. Samoin Jayaratne *et al.* (2012):n tekemä havainto, että kaasumoottorin päästämät hiukkaset haihtuvat 98 %:sti 250 °C:ssa eroaa tässä työssä mitatusta.

Lämpötila (50–150 °C), jossa tässä työssä mitattujen hiukkasten haihtuvan osan on havaittu haihtuvan vastaa Bullock ja Olfert (2014):n mittaamaa kaasumoottorin pakokaasun hiukkasten haihtumislämpötilaa. Mitattu haihtumislämpötila vastaa parhaiten orgaanisten komponenttien haihtumislämpötilaa (Huffman *et al.*, 2009). Termodenuuderin lämpötilassa 265 °C jäljellä olevan hiukkasten osan täytyy sen sijaan koostua jostakin muusta materiaalista. Voiteluöljyn tuhka-peräiset hiukkaset eivät haihdu siinä lämpötilassa (Sakurai *et al.*, 2003), mutta ainakin osa sulfaateista haihtuu (Huffman *et al.*, 2009).

## 5.5 Primäärilaimennuskertoimen vaikutus hiukkasiin

Primäärilaimennuskertoimen vaikutusta hiukkasten lukumäärään ja kokoon testattiin kahdella eri moodilla. PDR:n muutos vaikutti suuresti hiukkasiin; primäärilaimennuskertoimen kasvaessa hiukkasten koko ja lukumäärä laskivat.

Primäärilaimennussuhteen vaikutusta testattiin käyttämällä moodilla 3 neljää ja moodilla 2 kahta eri primäärilaimennussuhdetta. Hiukkaskokojakauman muutos PDR:n muuttuessa on piirretty kuviin 5.19 ja 5.21. Kuvissa vaalean sininen ja vaalean punainen alue kuvaavat keskiarvon ympärillä olevaa keskihajontaa, joka on suuri, PSM:llä mitattujen jakaumien tapauksessa joskus jopa suurempi kuin keskimää-

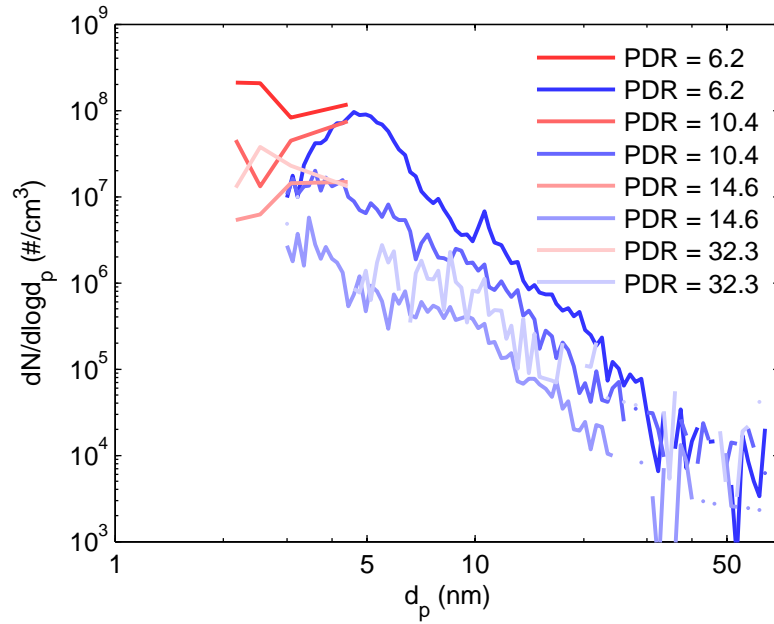


Kuva 5.19: Primäärilaimennuskertoimen vaikutus hiukkaskokojakaumaan moodilla 3 ja öljyllä 1.

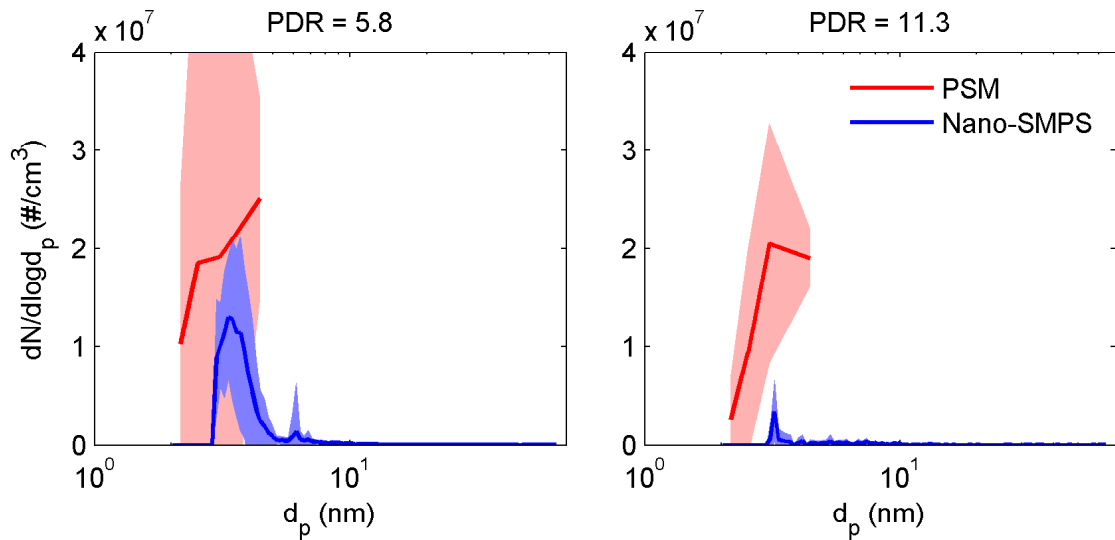
räinen pitoisuus. Hiukkasten koko ei jakaumien perusteella muutu, mutta pitoisuus pienenee PDR:n kasvaessa.

Primäärilaimennuskertoimen vaikutus hiukkaskokojakaumaan on piirretty vielä kuvaan 5.20, josta käy paremmin ilmi molempien hiukkasmoodien käytös PDR:n muuttuessa. Kuva on piirretty moodilla 3 ja öljyllä 1 ja sen y-akseli on logaritminen. Muutos on suurempi moodissa, jonka hiukkasten halkaisija on pienempi, mutta PDR:n vaikutus hiukkaskooltaan suurempaan moodiin on myös havaittavissa.

Kuvaan 5.22 on laskettu keskimääräinen PSM:llä ja UCPC:lla mitattu kokonaishiukkaspitoisuus edellä kuvatuista tilanteista. Siitä nähdään hyvin, että etenkin moodilla 3 ja öljyllä 1 hiukkasten lukumääräpitoisuus pienenee kertaluokalla, kun laimennuksen määrää lisätään. Molemmissa toimintapisteissä pitoisuus laskee noin kolmasosaan, kun PDR kasvaa noin kuudesta noin 11:een. Kun PDR on suurem-

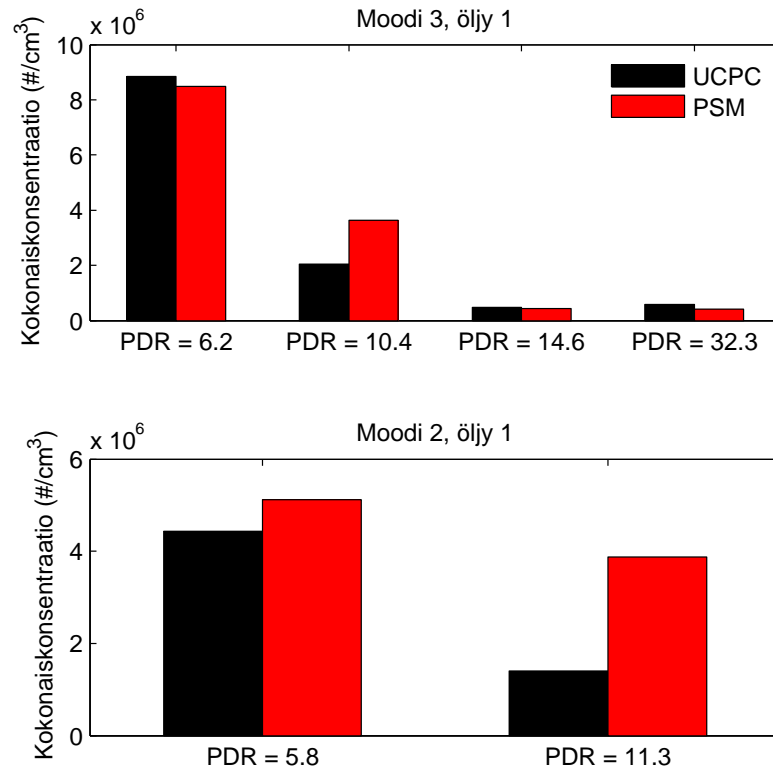


Kuva 5.20: Primäärilaimennuskertoimen vaikutus hiukkaskokojakaumaan moodilla 3 ja öljyllä 1 kuvattuna logaritmisella asteikolla. Punaiset käyrät viittaavat PSM:ään, siniset Nano-SMPS:ään. Primäärilaimennuskertoimen kasvaessa käyrän väri vaalenee.



Kuva 5.21: Primäärilaimennuskertoimen vaikutus hiukkaskokojakaumaan moodilla 2 ja öljyllä 1.

pi kuin 14, ei lukumääräpitoisuus enää pienene. PDR:n vaikutus hiukkasten lukumäärään on huomattava. Mitatut pitoisuudet on kerrottu kokonaislaimennuskertoimella, jolloin on päästy pakoputkessa olevaan potentiaaliseen hiukkaspitoisuuteen. Pitoisuuden pieneneminen ei siis johdu laimeammasta näytteestä ja laimennuksen lisääminen vähentää syntyvien hiukkasten lukumäärää.



Kuva 5.22: Primäärilaimennuskertoimen vaikutus kokonaiskonsentraatioon. Lisälaimentimen häviöitä ei ole korjattu kuvassa.

Koska primäärilaimennuskertoimen vaikutus hiukkasten lukumäärään on suuri, hiukkasten täytyy joko syntyä laimennuksen aikana tai niiden täytyy ennen laimennusprosessia olla kooltaan niin pieniä (alle 1,5 nm), että niitä ei havaita hiukkasmittalaitteilla. Laimennusprosessissa hiukkaset siis joko nukleoituvat ja kasvavat tai jo olemassaolevien pienten hiukkasten päälle kondensoituu materiaalia. Kondensoituvan materiaalin määrä riippuu laimennusilman määrästä ja laimennusprosessissa vallitsevasta lämpötilasta.

## 5.6 Kaasusyöttöjen vaikutus pakokaasun hiukkaspitoisuuksiin

Mittauskampanjan aikana moottoria ajettiin hetki moodien 3 ja 4 testimoottoripisteessä ilman pakokaasusyntetisaattorilla tehtäviä kaasusyöttöjä. Kaasusyötöillä näyttäisi olevan hiukkasiin mieluummin vähentävä kuin lisäävä vaikutus, tosin hajonta keskimääräisten pitoisuuksien ympärillä on suurta (Kuva 5.23). Hiukkaskoko on suurin piirtein sama kummassakin tapauksessa.

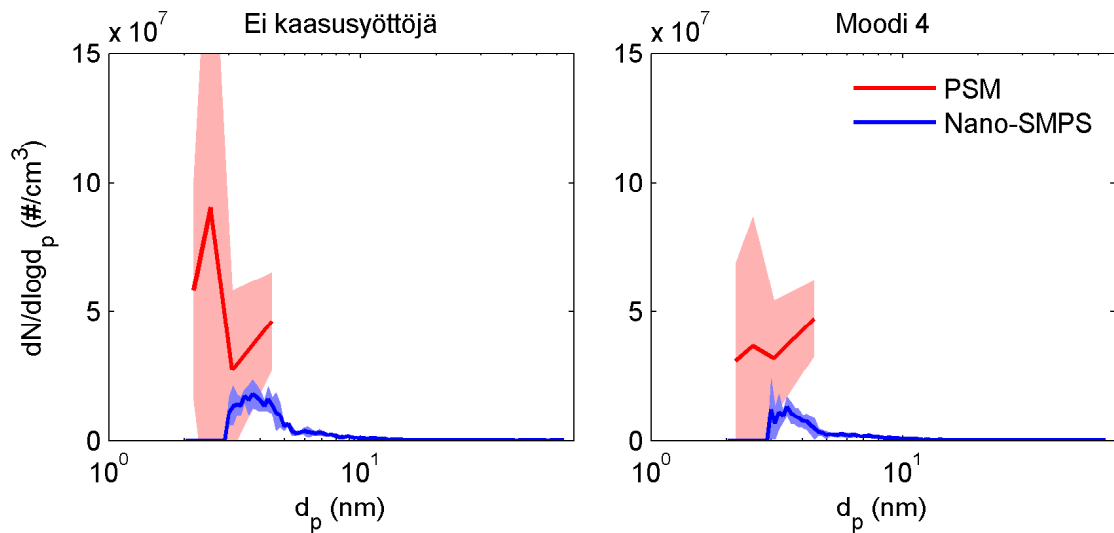
Taulukossa 5.2 on laskettu keskimääräiset kokonaispitoisuudet ilman kaasusyöttöjä sekä moodin 4 kaasusyötöillä. Ilman kaasusyöttöjä kokonaishiukkaspitoisuuden keskiarvo on suurempi sekä PSM:llä että UCPC:lla mitattuna.

Taulukosta 5.1 voidaan nähdä, että moodilla 3 hiukkasten lukumääräpitoisuus

Taulukko 5.2: Kaasulisäysten vaikutus hiukkasten kokonaispitoisuuteen

Toimintapiste	$N_{\text{kok}}$ ( $10^6$ $\#/\text{cm}^3$ )	
	UCPC	PSM
Ei kaasusyöttöjä	$16,0 \pm 8,6$	$21,3 \pm 1,7$
Moodi 4	$8,2 \pm 2,0$	$13,5 \pm 1,1$

on suurempi kuin moodilla 4. Testimoottorin kuorma ja kierrosluku ovat moodilla 3 ja moodilla 4 samat, mutta moodilla 4 pakokaasuun lisättyjen kaasukomponenttien määrä on pienempi. Ilman kaasusyöttöjä lukumääräpitoisuus on vielä hieman korkeampi kuin moodilla 3. Mitä enemmän kaasuja lisätään pakokaasuun, sitä pienempi on hiukkasten kokonaispitoisuus. Metaani, etaani, eteeni ja propaani eivät siis edesauta hiukkasten syntyä tai kasvua.

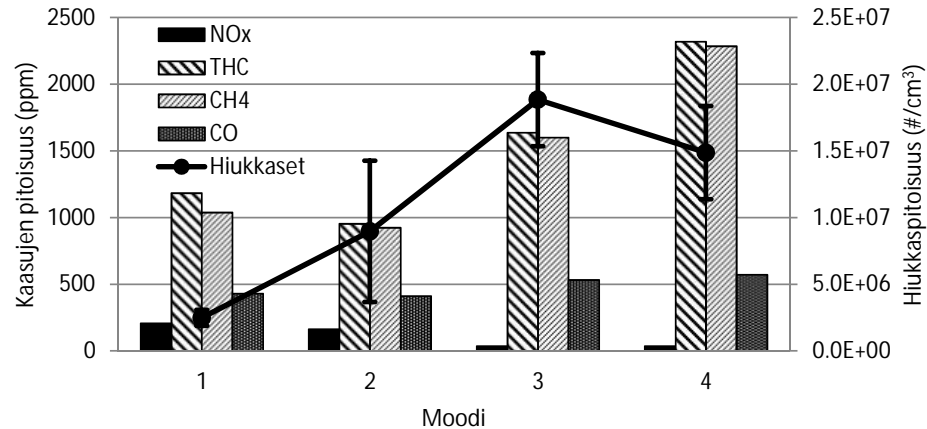


Kuva 5.23: Kaasulisäysten vaikutus hiukkaskokojakaumaan. Vasemmalla moodien 3 ja 4 piste ilman kaasusyöttöjä, oikealla moodi 4, eli sama toimintapiste kaasusyöttöjen kanssa.

## 5.7 Kaasumaisten päästöjen ja hiukkaspäästöjen yhteys

$\text{NO}_x$ -pitoisuus pienenee esikuvamoottorin kuorman pienetessä, toisin sanoen sylinterin lämpötilan pienetessä.  $\text{NO}_x$ -pitoisuus on näin ollen kääntäen verrannollinen moottorin päästämään hiukkaspitoisuuteen, kuten voidaan kuvasta 5.24 havaita. Tulos oli odotettu, mutta tutkimuksessa Quillen *et al.* (2008) havaitun vastainen.

Kuvassa 5.24 ovat VTT:n mitaamat kaasumaisten päästöjen  $\text{NO}_x$ , THC,  $\text{CH}_4$  ja CO pitoisuudet pakokaasussa vasemmalla y-akselilla. Oikealla y-akselilla ovat PSM:llä mitattujen hiukkaspitoisuuksien keskiarvot keskihajontoineen. Kuvassa ovat pitoisuudet on mitattu, kun voiteluöljynä on ollut öljy 1.



Kuva 5.24: Kaasumaisten päästöjen ja hiukkaspäästöjen yhteys ja riippuvuus moodista. Voiteluöljynä öljy 1.

Kokonaishiilivety-, metaani- ja hiilimonoksidipäästön suuruus on suoraan verrannollinen päästön pienhiukkaspitoisuuteen, kuten odotettua. Moodi 1 eli moottorin kuormaa 100 % vastaava piste tekee poikkeuksen korrelaatioon kokonaishiilivety-, metaani- ja hiilimonoksidipäästön osalta. Esikuvamoottorin 100 %:n kuormaa vastaavassa pisteessä edellä mainittujen komponenttien pitoisuus päästössä on suurempi kuin moodilla 2. Moodi 4 tekee poikkeuksen korrelaatioon hiukkaspäästöjen osalta.

## 5.8 Hiukkasten syntypaikka ja -tapa

Hiukkasten syntypaikan selvittämiseksi on mitattu pakokaasunäytteen hiukkasten kokojakaumaa, varausta, haihtuvuutta, riippuvuutta primäärilaimennuskertoimesta sekä riippuvuutta pakokaasun jälkikäsittelystä SCR:llä. Tässä kappaleessa analysoidaan saatuja tuloksia tavoitteena päätellä, ovatko hiukkaset syntyneet näytteenotossa vai jo aiemmin kaasumoottorin sylinterissä.

Hiukkasten syntytapa on vahvasti yhteydessä niiden syntypaikkaan. Jos hiukkaset ovat syntyneet vasta näytteenotto- ja laimennusprosessissa, ne ovat melko todennäköisesti syntyneet rikkihapponukleaatiolla (Esim. Kittelson, 1998 ja Shi ja Harrison, 1999). Rikkihapon kyllästyshöyrinpaine on matala, joten se voi nukleoitua jäähtyessään laimennusprosessin aikana (Arnold *et al.*, 2012). Jos taas on niin, että hiukkaset ovat peräisin jo moottorin sylinteristä, voi niiden alkuperä olla esimerkiksi moottorin voiteluöljyn sisältämät metallit (Sakurai *et al.*, 2003).

Ilman hapetuskatalyysaattoria  $\text{SO}_2$  ei välttämättä muutu tarpeeksi paljon  $\text{SO}_3$ :ksi, jotta rikkihapponukleaatio voisi olla nukleaatiohiukkasten syntytapa. Rikkihapponukleaatio voi selittää nukleaatiomoodin dieselmoottorin hiukkaspäästössä, kun käytössä on hapetuskatalyysaattori, mutta ilman hapetuskatalyysaattoria näin ei toden-

näköisesti ole (Lemmetty *et al.*, 2008).

Hapetuskatalysaattori vaatii tarpeeksi korkean lämpötilan toimiakseen. Matalalla kuormalla ajettaessa lämpötila jää liian alhaiseksi, ja katalysaattori ei hapeta pakokaasun komponentteja. Dieselmoottorin päästön nukleatiohiukkasia tutkineet Arnold *et al.* (2012) mittasivat, että lähes rikitöntä polttoainetta (rikkipitoisuus alle 1 ppm) käytettäessä moottorin kuorman ollessa alhainen on rikkihapon mooliosuus laimentamattomassa pakokaasussa noin  $8 \cdot 10^{-11}$ . Rikki on peräisin moottorin voiteluöljystä, jonka rikkipitoisuus Arnold *et al.* (2012):n tutkimuksessa oli 0,23 %. Rikkihapon mooliosuus pakokaasussa ja hiukkaspitoisuus laimennetussa pakokaasussa korreloivat keskenään. Mooliosuus  $8 \cdot 10^{-11}$  vastaa tutkimuksen mukaan yli 3 nm:n kokoisten nukleatiohiukkasten lukumääräpitoisuutta noin  $10^6$  #/cm<sup>3</sup> tai tilavuuspitoisuutta noin  $3 \cdot 10^7$  nm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>.

Suurimmat mitatut kokonaishiukkaskonsentraatiot meidän moottoristamme olivat luokkaa  $3 \cdot 10^7$  #/cm<sup>3</sup> sekä UCPC:lla että PSM:llä mitattuna, mikä vaatisi Arnold *et al.* (2012):n mukaan rikkihapon mooliosuuden yli  $1 \cdot 10^{-9}$  ( $\gg 8 \cdot 10^{-11}$ ) pakokaasussa. Näyttäisi siis siltä, että rikkihapon nukleatio ei pysty kokonaan selittämään nukleatiohiukkasten muodostumista.

Hiukkasten syntypaikkaa ei voi suoraan mitata, joten se täytyy päätellä muilla keinoin, hiukkasten ominaisuuksia mittaamalla ja tuloksia analysoimalla. Analyysissä tarkastellaan kahta eri vaihtoehtoista hiukkasten syntytapaa, jotka on listattu alla.

### Vaihtoehto 1.

Hiukkaset ovat syntyneet jo moottorin sylintereissä korkeassa lämpötilassa ja kasvaneet vasta laimennuksen yhteydessä pakokaasun hiilivetyjen tiivistyessä niiden pinnalle. Niille on muodostunut korkea lämpötilaa vastaava varausjakauma jo moottorissa.

### Vaihtoehto 2.

Hiukkaset syntyvät laimennuksessa homogeenisella rikkihapon nukleatiolla. Varaus osalla hiukkasista on, koska moottorista tulee vapaita ioneja, jotka toimivat kondensaatioytiminä tai jotka varaavat nukleoituneen hiukkasen myöhemmin laimennuksen aikana.

Haihtuvuusmittaukset tukevat ensimmäistä vaihtoehtoa, sillä 265 °C:ssä hiukkasten pinnalta on haihtunut materiaalia, oletettavasti hiilivetyjä (Vaaraslahti *et al.*, 2004) siten, että niiden koko on TD:n jälkeen 1–3 nm, kun taas huoneenlämpötilassa hiukkaskoko on 3–5 nm. Haihtumaton osa voisi siis olla peräisin moottorin sylinteristä. Myös varausmittaukset tukevat ensimmäistä vaihtoehtoa, sillä niiden perusteella hiukkasilla on varausta, joka voisi olla syntynyt liekissä moottorin sylinterissä. Mitatessa SCR:n jälkeen hiukkasten pitoisuus putosi murto-osaan siitä,

mikä se oli vastaavassa toimintapisteessä ennen SCR:ää mitatessa. Tähän teoriaan havainto sopii, sillä moottorista peräisin olevat hiukkaset voivat diffundoitua SCR:n seinille.

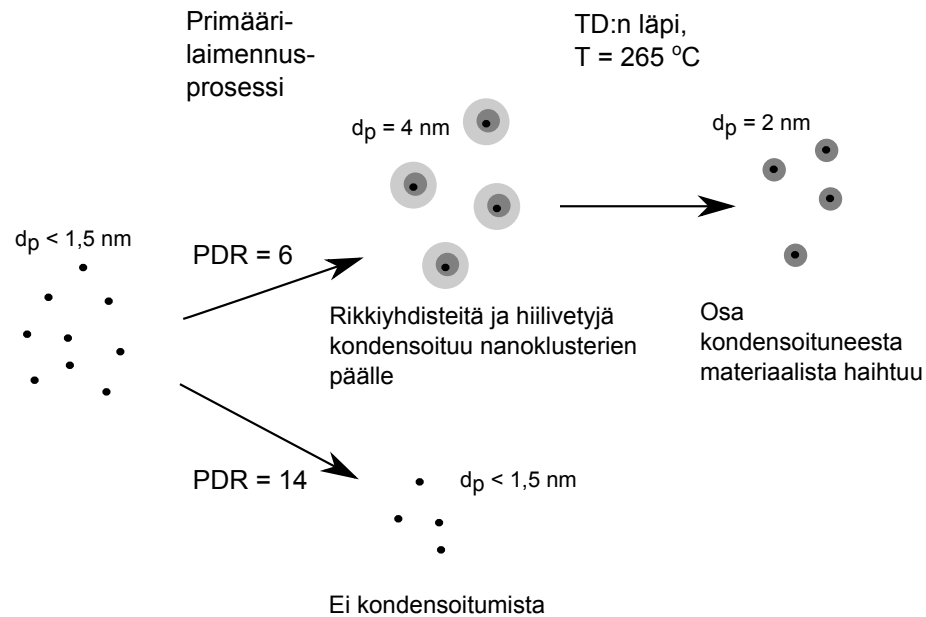
Hiukkaset ovat voineet törmäillä toisiinsa matkalla moottorista näytteenottoon ja samalla neutraloitua, jolloin niiden varausjakauma ei enää muistutakaan moottorin lämpötilassa syntyneiden hiukkasten varausjakamaa. Sama vaikutus on myös kasvamisella laimennusprosessin aikana.

Ensimmäistä vaihtoehtoa vastustaa se, että primäärilaimennuskerroin vaikuttaa voimakkaasti raakakaasun pitoisuutta vastaavaksi laskettuun hiukkaspitoisuuteen. Pitoisuus putoaa alle kymmenekseen PDR:n ollessa 14 tai yli ja noin kolmannekseen PDR:n ollessa yli kymmenen. Jos hiukkaset ovat olemassa jo ennen laimennusta, niiden lukumäärän ei pitäisi niin voimakkaasti muuttua PDR:n muuttuessa. Hiukkasten koko ei vaikuta muuttuvan primäärilaimennuskertoimen muuttuessa. Tämä seikka voisi selittyä sillä, että moottorissa syntyy niin sanottuja nanoklustereita, joiden koko on alle PSM:n havainnointirajan, eli enintään noin 1,5 nm ja joista osalla on varaus. Nanoklusteriksi sanotaan molekyylien ja kiinteiden hiukkasten välimuotoa. Nämä nanoklusterit kasvaisivat laimennusprosessin aikana havaittavaan kokoon, jos olosuhteet laimennuksessa ovat sopivat ja jäisivät liian pieneksi, jotta ne voidaan havaita, kun laimennusilman osuus laimennusprosessin aikana on liian suuri. Jung ja Kittelson (2005):n mukaan dieselmoottorin pakokaasun nukleaatiomoodin varatut hiukkaset ovat todennäköisesti syntyneet polttoprosessissa ja varautuneet joko palamisprosessin aikana tai heti sen jälkeen. Se, miten pienet varatut nanoklusterit selviävät näytelinjaan ja mittalaitteille asti diffundoitumatta pakoputken seinämille, on kuitenkin tämän teorian heikkous.

Vaihtoehtoa 2 tarkasteltaessa ioni-indusoitu nukleaatio (Shi ja Harrison, 1999) varautuneiden hiukkasten lähteenä on uskottavampi kuin selitys syntyneiden hiukkasten pinnalle kiinnittyneistä vapaista ioneista. Siihen, että hiukkaset olisivat syntyneet homogeenisella nukleaatiolla laimennusprosessin aikana, varautuneet pakokaasun mukana tulleilla ioneilla, ja sitten kasvaneet lopulliseen kokoonsa hiilivetyjen kondensaatiolla, ei olisi ollut aikaa laimennuksen aikana. Kuitenkin jo se, että tarpeeksi suuri määrä vapaita ioneita olisi kulkenut näytteenottoon asti diffundoitumatta pakoputkessa on vaihtoehdon 2 selvä heikkous (Lähde *et al.*, 2009).

Eräs vaihtoehtoa 2 vastustava seikka on, että hiukkasten koko pienenee termodynamisessa lämmittettäessä, mutta ne eivät kokonaan haihdu. Toisin sanoen ne vaikuttavat omaavan haihtumattoman ytimen, joka voisi olla peräisin esimerkiksi voiteluöljyn metalleista. Jos hiilivedyt olisivat tiivistyneet rikkihapponukleaatiolla syntyneen ytimen päälle, pitäisi hiukkasen haihtua viimeistään 265 °C:ssä, sillä rikkihappo haihtuu noin 125 °C:ssa (Schmid *et al.*, 2002). Sulfaattien haihtuminen tapahtuu välillä 150–200 °C (Huffman *et al.*, 2009), mutta kaikkien sulfaattien haih-





Kuva 5.25: Hiukkasten synty ja käytös primäärilaimennuksen aikana ja TD:ssä.

tuvuus lämpötilan funktiona ei ole samanlainen.

Toista vaihtoehtoa vastustaa myös seikka, että näytteenoton ollessa SCR:n jälkeen hiukkasten pitoisuus putosi murto-osaan siitä, mikä se oli näytteenoton sijaitessa ennen SCR:ää. Se voisi mahdollisesti selittyä kuitenkin sillä, että rikkihaponukleaatiolla syntyneiden ytimien päälle kondensoituvat hiilivedyt (Shi ja Harrison, 1999) hapettuvat SCR:ssä, eivätkä rikkihaponukleaatiolla syntyneet ytimet siksi kasva primäärilaimennuksessa PSM:llä havaittavaan kokoon.

Todennäköisimmältä hiukkasten syntyntavalta vaikuttaa vaihtoehto 1, mutta vaihtoehtoa 2 ei voida silti sulkea täysin pois laskuista. Yhteenvetona tästä analyysistä voidaan sanoa, että parhaiten saamiamme mittaustuloksia vastaa se, että moottorin sylinterissä syntyy moottorin voiteluöljystä peräisin olevia nanoklustereita, joilla on moottorin sylinterissä syntynyt varausjakauma. Nanoklusterit törmäilevät toisiinsa pakoputkessa matkalla näytteenottolinjaan, ja saavat primäärilaimennuksessa ja viipymäaikaputkessa pinnalleen kondensoituvia hiilivetyjä ja rikkiyhdisteitä, jos olosuhteet laimennuksessa ovat otolliset.  $265 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssä haihtuvat hiilivedyt ja osa rikkiyhdisteistä haihtuvat hiukkasista ja niiden koko pienenee. Tapahtumat on kuvattu kuvassa 5.25. Hiukkasten tarkka koostumus jää vielä avoimeksi, mutta voiteluöljy vaikuttaa aiempien tutkimusten perusteella todennäköisimmältä hiukkas päästön lähteeltä (Esim. Quillen *et al.*, 2008, Jayaratne *et al.*, 2012 ja Hajbabaei *et al.*, 2013). Hiukkasten haihtumaton ydin koostuu mahdollisesti nukleoituneista metalleista (Jung ja Kittelson, 2005) tai amorfisesta hiilestä (Sgro *et al.*, 2012) ja hiukkasten haihtuva osa todennäköisesti voiteluöljyperäisistä raskaista hiilivedyistä (Bullock ja Olfert, 2014). Mahdollista lienee myös, että osa hiukkasista syntyy vas-

ta näytteenotossa rikkihapponukleaatiolla, ja kasvaa PSM:llä havaittavaan kokoon hiilivetyjen kondensoituessa niiden pinnalle.

Havaittuja hiukkasmoodoja on kaksi. Hiukkaskooltaan pienempi moodi reagoi voimakkaammin sekä primäärilaimennuskertoimen muuttumiseen että näytteen lämpötilaan. Molempien moodien hiukkasilla on varausta, joten molempien moodien hiukkaset ovat todennäköisesti saaneet alkunsa moottorin sylinterissä.

## 5.9 Laadullinen virhetarkastelu

Tässä työssä on pyritty selvittämään voimalaitoskaasumoottorin pakokaasun hiukkaspäästöjen fysikaalisia ominaisuuksia. Se, miten saadut tulokset vastaavat esitettyihin kysymyksiin, riippuu muun muassa siitä, miten hyvin testimoottori vastasi esikuvana käytettyä voimalaitoskaasumoottoria hiukkaspäästöiltään.

Virhettä lopputulokseen saattoi aiheutua mittausjärjestelystä, kuten aerosolinäytteen kuljettamiseen käytetyissä linjoissa tapahtuvista hiukcashäviöistä ja moottorin käynnin häiriöistä tai sen käynnin epästabiiliudesta. Laskennassa tehdyt yksinkertaistukset tai mahdolliset virheet olivat myös yksi virhelähde. Mittausrutiiiniin ja menetelmiin liittyvät puutteet vaikuttivat saatujen tulosten kattavuuteen ja saattoivat hankaloittaa datankäsittelyä.

### 5.9.1 Voimalaitosmoottorivastaavuus

Tässä kappaleessa pohditaan, kuinka hyvin testimoottorilla tehdyt hiukkaspäästömittaukset kuvaavat todellista voimalaitoskaasumoottoria. Projektin aiemmassa osassa VTT sääti testimoottorin päästöt vastaamaan esikuvamoottoria käyttäen säädössä kaasumaisia päästöjä typen oksideita, hiilivetyjä ja hiilimonoksidia. Kaasumoottorin kaasumaiset päästöt vastasivat hyvin esikuvamoottoria.

Se, että testimoottorin kaasumaiset päästöt vastaavat esikuvamoottoria, ei välttämättä takaa, että hiukkaspäästöt todella ovat samanlaiset kuin voimalaitoskaasumoottorissa. Esimerkiksi moottorin voiteluöljyn määrä on testimoottorin voiteluöljyn tarvetta vastaava. Koska voiteluöljy on kaasumoottorissa merkittävä hiukkaspäästön lähde, saattaa esikuvamoottorin mahdollisesti suurempi voiteluöljyn tarve tuotettua työtä kohden kasvattaa hiukkaspäästökerrointa nyt mitatusta. Toisaalta suurempi voiteluöljyn määrä saattaa kasvattaa syntyvien hiukkasten läpimittaa. Kuluneen voiteluöljyn määrää ei valitettavasti näiden mittausten aikana mitattu.

Myös ahtimen ja kompressorin puuttuminen testimoottorista saattoivat vaikuttaa voimalaitosmoottorivastaavuuteen. Ahtimen voiteluöljy voi olla merkittävä hiukkasten lähde, ja tässä mittauksessa ei ahdinperäisiä hiukkasia voitu mitata ahtimen puuttumisen vuoksi. Ahdin olisi toisaalta vaikuttanut hiukkasten lukumäärään ja ominaisuuksiin siten, että sylinteriperäisiä ja ahdinperäisiä vaikutuksia hiukkasiin

olisi ollut mahdotonta erottaa toisistaan. Tässä mittauksessa voitiin olla varmoja, että tarkasteltiin moottorin sylinteristä peräisin olevia, joko palamis- tai voiteluperäisiä hiukkasia, eikä ahtimesta tai kompressorista tai niiden voitelusta lähtöisin olevia hiukkasia.

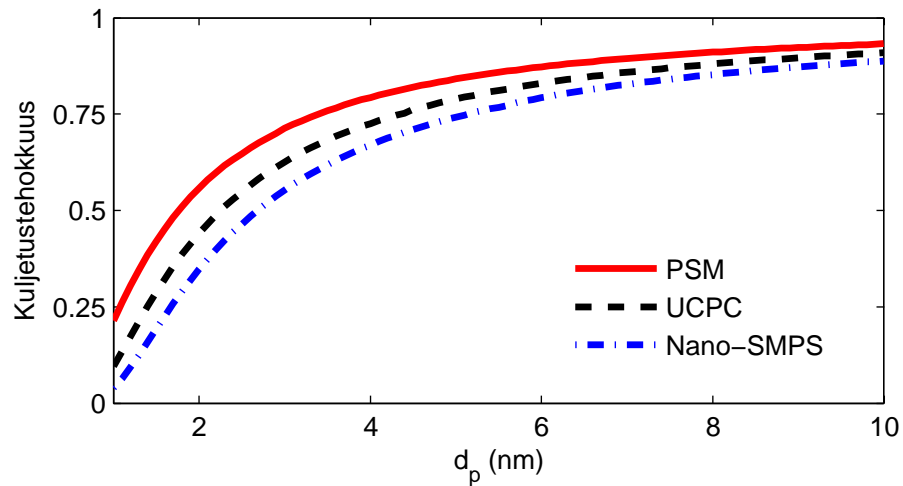
Se, että metaanin, etaanin, eteenin ja propaanin lisääminen pakokaasuun aiheutti pakokaasun hiukkasten lukumääräpitoisuuden alenemisen, herättää epäilyksen siitä, onko esikuvamoottorin imitoiminen kaasusyöttöjä käyttäen oikea tapa hiukkaspäästöjä mitatessa. Esikuvamoottorin 25 % kuormaa vastaavassa toimintapisteessä hiukkaspäästöt olivat alhaisemmat kuin 50 % kuormaa vastaavassa. Tämän tuloksen totuudenmukaisuudesta ei voi olla täysin varma ennen todellisen voimalaitoskaasumoottorin hiukkaspäästöjen mittaamista.

### 5.9.2 Mittausjärjestelystä ja moottorin käynnistä johtuva virhe

Diffuusiohäviöt letkuissa on laskettu kappaleessa 4.5 kuvatulla tavalla, kun mittausjärjestelyn siirtolinjojen pituudet ja kussakin kulkenut tilavuusvirta olivat tiedossa. Näytteenotosta ja laimennusprosessista mittalaitteelle kulkeutuneiden hiukkasten osuus alkuperäisten hiukkasten lukumäärästä ilmaistaan kuljetustehokkuuden eli letkujen läpäisyn avulla. Kuljetustehokkuus letkuissa ennen tärkeimpiä mittalaitteita on esitetty kuvassa 5.26 hiukkaskoon funktiona. 2 nm:n kokoiselle hiukkaselle mittalaitteiden mittaama lukumäärä oli hieman alle puolet alkuperäisestä ja 5 nm:n kokoiselle hiukkaselle mittalaitteille asti kulkeutui noin 75 % alkuperäisestä. Suurimmat häviöt olivat ennen Nano-SMPS:ää, sillä se oli sijoitettu kauemmas näytteenotosta kuin PSM ja UCPC ja sille virtaavan näytteen tilavuusvirta oli vain 1,5 lpm. Hiukkasten siirtolinjoissa tapahtuvien diffuusiohäviöiden vuoksi 2 nm:n kokoisia hiukkasia oli alun perin noin kaksinkertaisesti ja 5 nm:n kokoisia noin 30 % enemmän kuin aiemmin tässä työssä on raportoitu.

Nano-SMPS:n neutraloijan häviöitä ei tunneta, mutta diffuusio on alle 10 nm:n kokoisten hiukkasten pääasiallinen depositeumistapa ja neutraloijan matkalla diffuusiohäviöt ovat pienet. Neutraloijan pituus on 21,44 cm, sisään- ja ulosmenoaukkojen halkaisija on 0,64 cm ja sen kotelon halkaisija 3,89 cm (TSI, 2012).

Ensimmäisenä mittauspäivänä hiukkasmittauksia häirinneen Smart Samplerin näytteenotto saatiin korjattua toiseen mittauspäivään mennessä, joten se ei aiheuttanut epävarmuutta mittauksiin. Ensimmäisen mittauspäivän dataa ei ole käytetty analyysissä. Ajoittain (noin 1–10 min välein) tapahtuneet mahdollisesti moottorin sytytyskatkoista johtuneet piikit hiukkasten lukumäärässä olivat läsnä kuitenkin koko mittauskampanjan ajan. Pitoisuuspiikkien vaikutus on pyritty poistamaan Nano-SMPS-datasta jättämällä huomiotta data, jossa  $dN/d\log d_p$  oli yli  $10^9$ . Muiden mittalaitteiden kohdalla pitoisuuspiikit lisäävät hieman hajontaa lukumääräpitoisuuden keskiarvon ympärillä.



Kuva 5.26: Letkujen kuljetustehokkuus ennen PSM:ää, UCPC:a ja Nano-SMPS:ää.

Hiukkaspitoisuus ei ollut niin stabiili kuin sen olisi toivottu olevan. Keskihajonta hiukkasten lukumääräpitoisuuden keskiarvon ympärillä oli melko suurta kaikissa toimintapisteissä. Ahdettu moottori olisi voinut olla stabiilimpi, mutta silloin olisi menetetty se etu, että syntyneiden hiukkasten tiedetään olevan lähtöisin moottorin sylinterissä tapahtuneista prosesseista.

### 5.9.3 Menetelmien puutteet ja kehitystarpeet

Menetelmien puutteet on hyvä tiedostaa, jotta seuraavalla kerralla mittaaminen voitaisiin tehdä vielä paremmin tai kattavammin. Haihtumislämpötilamittaus TD:llä olisi ollut hyvä mitata myös moodista 4. Silloin haihtuvuusmittaukset olisi tehty kattavasti kaikissa eri tapauksissa. Tämä puute mittauksissa olisi voitu välttää, jos kampanja olisi suunniteltu vielä paremmin etukäteen. Toisaalta suunnittelu oli haastavaa, sillä kampanjassa saatuja tuloksia oli vaikeaa ennustaa.

Termodenuuderin lämpötila olisi hyvä pystyä nostamaan korkeammaksi kuin 265 °C. Tällöin olisi nähty, mitä hiukkasille tapahtuu korkeammassa lämpötilassa, ja ovatko ne haihtumattomia vielä esimerkiksi 400 °C:ssa. Käytettävissä ei kuitenkaan ollut termodenuuderia, jonka lämpötilan saisi nostettua korkeammaksi, mutta jossa pienten hiukkasten diffuusiohäviöt ovat maltilliset.

Primäärilaimennuskerroin mittauksessa oli kuusi, sillä syntyvien hiukkasten lukumäärä oli silloin korkeimmillaan ja siksi mittaaminen mielekäästä, ilman, että vesi kuitenkaan tiivistyi letkuihin. Sitä, mikä primäärilaimennuskerroin vastaa parhaiten ympäristössä tapahtuvaa laimenemista hiukkaspäästöjen osalta voimalaitoskaasumoottoripäästöjä, ei ole mitattu. Siksi käytetyn PDR:n sopivuutta ei tiedetä tarkasti. Muillekaan moottorisovelluksille ei ole raportoitu, kuinka hyvin PDR kuusi niiden tapauksessa vastaa ympäristössä tapahtuvaa laimenemista.

## 6. YHTEENVETO

Mittasimme voimalaitoskaasumoottoria kaasumaisten päästöjen osalta jäljittelevän testimoottorin hiukkaspäästöä. Pakokaasun sisältämien hiukkasten lukumääräpitoisuutta, kokoa, haihtuvuutta sekä syntytapaa ja -paikkaa selvitettiin mittausten avulla.

Syntyneiden hiukkasten todettiin olevan erittäin pieniä, hiukkasten lukumäärä-kokojakauman huippu oli välillä 3–5 nm. Hiukkaskokojakaumassa havaittiin kaksi hiukkasmoodia, joista toisen huippu oli hiukkaskoon noin 10 nm kohdalla. Nokea ei kaasumoottorista tullut, sillä maakaasu ei sisällä aromaattisia hiilivetyjä, ja rikkiyhdisteiden ja hiili-hiilisidosten määrä siinä on vähäinen. Hiukkasten massapitoisuus oli lähes olematon, ja myös lukumääräpitoisuus yli 10 nm:n kokoisilla hiukkasilla jäi erittäin pieneksi. Lukumääräpitoisuus riippui moottorin toimintapisteestä olleen välillä  $2\text{--}35 \cdot 10^6 \text{ \#/cm}^3$ . Hiukkaspäästökerroin oli siten välillä  $1\text{--}21 \cdot 10^{13} \text{ \#/kWh}$ .

Hiukkaskooltaan pienemmän moodin hiukkaset pienenevät 1–3 nm:n kokoisiksi 265 °C:n lämpötilassa todennäköisesti hiukkasten haihtuvan osan haihtuessa. Lukumääräpitoisuus ei muuttunut lämmitettäessä, vaan hiukkasille jäi haihtumaton ydin. Tämä havainto maakaasumoottorin hiukkaspäästöstä tehtiin ensimmäistä kertaa tässä tutkimuksessa.

Mittaustulokset viittaavat siihen, että alun perin hiukkaset olivat olemassa jo moottorista lähtien. Näytteenoton jälkeen näytettä laimennettaessa ensimmäisen kerran lämpötilan laskun vaikutuksesta hiilivetyjä ja rikkiyhdisteitä tiivistyi hiukkasten pinnalle. Rikkihapponukleaation osuutta hiukkasten syntyyn ei kuitenkaan voida sulkea täysin pois.

Mittaustemme perusteella voimalaitoskaasumoottorin hiukkaspäästöt ovat erittäin vähäiset verrattuna vastaavaan dieselkäyttöiseen suuren kokoluokan moottoriin. Hiukkaspäästöjen puolesta maakaasun käyttäminen voimalaitosmoottorien polttoaineena on siis edullista.

Voimalaitoskaasumoottoria jäljittelevän testimoottorin hiukkaspäästön lukumääräpitoisuus, kokojakauma, haihtuvuusominaisuuksia ja varausta onnistuttiin tähän työhön liittyvissä mittauksissa mittaamaan neljässä eri moottorin toimintapisteessä ja kahdella eri voiteluöljyllä. Hiukkasten reagointia SCR-jälkikäsittelyyn ja näytteen primäärilaimennuksen olosuhteisiin testattiin ja tuloksista tehtiin onnistuneita havaintoja ja päätelmiä. Kaikki voimalaitoskaasumoottoreiden hiukkaspäästöihin

liittyvät kysymykset eivät ratkenneet, mutta kattavan mittauslaitteiston ja monipuolisen mittausmatriisin vuoksi muun muassa hiukkasten synnystä saatiin uutta tietoa.

Myöhemmin on tärkeää päästä mittaamaan myös todellisen voimalaitoskaasumoottorin hiukkaspäästöjä, jolloin tässä työssä saadut tulokset voidaan todentaa. Mielenkiintoista on myös hiukkasten syntypaikan ja koostumuksen tarkempi selvittäminen.

## LÄHTEET

- ALLEN, M. D. JA RAABE, O. G. (1985). Slip Correction Measurements of Spherical Solid Aerosol Particles in an Improved Millikan Apparatus. *Aerosol Science and Technology*, 4, 269–286.
- ARFFMAN, A., YLI-OJANPERÄ, J., KALLIOKOSKI, J., HARRA, J., PIRJOLA, L., KARJALAINEN, P., RÖNKKÖ, T. JA KESKINEN, J. (2014). High-Resolution Low-Pressure Cascade Impactor. *Aerosol Science*, 78, 97109.
- ARNOLD, F., PIRJOLA, L., RÖNKKÖ, T., REICHL, U., SCHLAGER, H., LÄHDE, T., HEIKKILÄ, J. JA KESKINEN, J. (2012). First Online Measurements of Sulfuric Acid Gas in Modern Heavy-Duty Diesel Engine Exhaust: Implications for Nanoparticle Formation. *Environmental Science & Technology*, 46, 11 227–11 234.
- BARON, P. A. JA WILLEKE, K. (2005). Bridging Science and Application in Aerosol Measurement: Accessin Available Tools; Aerosol Fundamentals; Gas and Particle Motion. Teoksessa *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, toimittanut P. A. Baron ja K. Willeke, ss. 31–82. Wiley-Interscience, 2 painos.
- BEELEN, R., RAASCHOU-NIELSEN, O., STAFOGGIA, M., ANDERSEN, Z. J. *et al.* (2014). Effects of long-term exposure to air pollution on natural-cause mortality: an analysis of 22 European cohorts within the multicentre ESCAPE project. *Lancet*, 383, 785–795.
- BROCKMANN, E. B. (2005). Sampling and Transport of Aerosols. Teoksessa *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, toimittanut P. A. Baron ja K. Willeke, ss. 143–196. Wiley-Interscience, 2 painos.
- BULLOCK, D. S. JA OLFERT, J. S. (2014). Size, volatility, and effective density of particulate emissions from a homogeneous charge compression ignition engine using compressed natural gas. *Journal of Aerosol Science*, 75, 1–8.
- CASATI, R., SCHEER, V., VOGT, R. JA BENTER, T. (2007). Measurement of nucleation and soot mode particle emission from a diesel passenger gcar in real world and laboratory in situ dilution. *Atmospheric Environment*, 41, 2125–2135.
- CHEN, D.-R., PUI, D. Y. H., HUMMES, D., FISSAN, H., QUANT, F. R. JA SEM, G. J. (1998). Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (Nano-DMA). *Journal of Aerosol Science*, 29, 497–509.
- CHO, H. M. JA HE, B.-Q. (2007). Spark ignition natural gas engines – A review. *Energy Conversion and Management*, 48, 608–618.

- DE FILIPPO, A. JA MARICQ, M. M. (2008). Diesel Nucleation Mode Particles: Semivolatile or Solid? *Environmental Science & Technology*, 42, 7957–7962.
- DEKATI (2004). *Dekati diluter: User manual*.
- DHANIYALA, S., FIERZ, M., KESKINEN, J. JA MARJAMÄKI, M. (2011). Instruments based on electrical detection of aerosols. Teoksessa *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, toimittanut P. Baron ja K. Willeke, ss. 393–416. Wiley-Interscience, 3 painos.
- DIESELNET (2014). Emission Standards. [WWW]. [viitattu 27.10.2014]. Saatavissa: <https://www.dieselnet.com/standards/eu/hd.php>.
- ENERGIATEOLLISUUS (2014). Maakaasu. [WWW]. [viitattu 2.7.2014]. Saatavissa: <http://energia.fi/energia-ja-ymparisto/energialahteet/maakaasu>.
- FLAGAN, R. C. (2005). Electrical Techniques. Teoksessa *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, toimittanut P. Baron ja K. Willeke, ss. 537–568. Wiley-Interscience, 2 painos.
- FUCHS, N. A. (1963). On the Stationary Charge Distribution on Aerosol Particles in a Bipolar ionic atmosphere. *Pure and Applied Geophysics*, 56, 185–193.
- GORMLEY, P. G. JA MAY, F. G. (1949). Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube. *Proceedings of the Royal Irish Academy*, 52A, 163–169.
- GOYAL, P. JA SIDHARTHA (2003). Present scenario of air quality in Delhi: a case study of CNG implementation. *Atmospheric Environment*, 37, 5423–5431.
- HAJBABAEI, M., KARAVALAKIS, G., JOHNSON, K. C., LEE, L. JA DURBIN, T. D. (2013). Impact of natural gas fuel composition on criteria, toxic, and particle emissions from transit buses equipped with lean burn and stoichiometric engines. *Energy*, 62, 425–434.
- HALLQUIST, . M., JERKSJÖ, M., FALLGREN, H., WESTERLUND, J. JA SJÖDIN, A. (2013). Particle and gaseous emissions from individual diesel and CNG buses. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 5337–5350.
- HAPPONEN, M., HEIKKILÄ, J., AAKKO-SAKSA, P., MURTONEN, T., LEHTO, K., ROSTEDT, A., SARJOVAARA, T., LARMI, M., KESKINEN, J. JA VIRTANEN, A. (2013). Diesel exhaust emissions and particle hygroscopicity with HVO fuel-oxygenate blend. *Fuel*, 103, 380–386.



- HEIKKILÄ, J., RÖNKKÖ, T., LÄHDE, T., LEMMETTY, M., ARFFMAN, A., VIRTANEN, A., KESKINEN, J., PIRJOLA, L. JA ROTHE, D. (2009). Effect of Open Channel Filter on Particle Emissions of Modern Diesel Engine. *Journal of Air & Waste Management Association*, 59, 1148–1154.
- HINDS, W. C. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons, 2 painos.
- HOLMÉN, B. A. JA QU, Y. (2004). Uncertainty in Particle Number Modal Analysis during Transient Operation of Compressed Natural Gas, Diesel, and Trap-Equipped Diesel Transit Buses. *Environmental Science & Technology*, 38, 2413–2423.
- HUFFMAN, J. A., DOCHERTY, K. S., AIKEN, A. C., CUBISON, M. J., ULBRICH, I. M., DECARLO, P. F., SUEPER, D., JAYNE, J. T., WORSNOP, D. R., ZIEMANN, P. J. JA JIMENEZ, J. L. (2009). Chemically-resolved aerosol volatility measurements from two megacity field studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 7161–7182.
- JAYARATNE, E. R., HE, C., RISTOVSKI, Z. D., MORAWSKA, L. JA JOHNSON, G. R. (2008). A Comparative Investigation of Ultrafine Particle Number and Mass Emissions from a Fleet of On-Road Diesel and CNG Buses. *Environmental Science & Technology*, 42, 6736–6742.
- JAYARATNE, E. R., MEYER, N. K., RISTOVSKI, Z. D. JA MORAWSKA, L. (2012). Volatile Properties of Particles Emitted by Compressed Natural Gas and Diesel Buses during Steady-State and Transient Driving Modes. *Environmental Science & Technology*, 46, 196–203.
- JAYARATNE, E. R., MEYER, N. K., RISTOVSKI, Z. D., MORAWSKA, L. JA MIOLJEVIC, B. (2010). Critical Analysis of High Particle Number Emissions from Accelerating Compressed Natural Gas Buses. *Environmental Science & Technology*, 44, 3724–3731.
- JAYARATNE, E. R., RISTOVSKI, Z. D., MEYER, N. JA MORAWSKA, L. (2009). Particle and gaseous emissions from compressed natural gas and ultralow sulphur diesel-fuelled buses at four steady engine loads. *Science of the Total Environment*, 407, 2845–2852.
- JOHN, W. (2005). Size Distribution Characteristics of Aerosols. Teoksessa *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, toimittanut P. Baron ja K. Willeke, ss. 99–116. Wiley-Interscience, 2 painos.

- JÄRVINEN, A., AITOMAA, M., ROSTEDT, A., KESKINEN, J. JA YLI-OJANPERÄ, J. (2014). Calibration of the new electrical low pressure impactor (ELPI+). *Journal of Aerosol Science*, 69, 150–159.
- JUNG, H. JA KITTELSON, D. B. (2005). Measurement of Electrical Charge on Diesel Particles. *Aerosol Science and Technology*, 39, 1129–1135.
- KANGASLUOMA, J., JUNNINEN, H., LEHTIPALO, K., MIKKILÄ, J., VANHANE, J., ATTOUI, M., SIPILÄ, M., WORSNOP, D., KULMALA, M. JA PETÄJÄ, T. (2013). Remarks on Ion Generation for CPC Detection Efficiency Studies in Sub-3-nm Size Range. *Aerosol Science and Technology*, 47, 556–563.
- KESKINEN, J., PIETARINEN, K. JA LEHTIMÄKI, M. (1992). Electrical low pressure impactor. *Journal of Aerosol Science*, 23, 353–360.
- KESKINEN, J. JA RÖNKKÖ, T. (2010). Can Real-World Diesel Exhaust Particle Size Distribution be Reproduced in the Laboratory? A Critical Review. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 60, 1245–1255.
- KILPINEN, P. (2002). Palamisen kemiaa. Teoksessa *Poltto ja palaminen*, toimittanut R. Raiko, J. Saastamoinen, M. Hupa ja I. Kurki-Suonio, ss. 60–78. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä.
- KITTELSON, D. B. (1998). Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science*, 29, 575–588.
- KNUTSON, E. O. JA WHITBY, K. T. (1975). Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus, Theory and Applications. *Journal of Aerosol Science*, 6, 443–451.
- LEMMETTY, M., RÖNKKÖ, T., VIRTANEN, A., KESKINEN, J. JA PIRJOLA, L. (2008). The Effect of Sulphur in Diesel Exhaust Aerosol: Models Compared with Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 42, 1–14.
- LÄHDE, T. (2013). *Physical Characterization of Diesel Exhaust Nucleation Mode Particles*. Väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto.
- LÄHDE, T., RÖNKKÖ, T., HAPPONEN, M., SÖDERSTRÖM, C., VIRTANEN, A., SOLLA, A., KYTÖ, M., ROTHE, D. JA KESKINEN, J. (2011). Effect of Fuel Injection Pressure on a Heavy-Duty Diesel Engine Nonvolatile Particle Emission. *Environmental Science & Technology*, 45, 2504–2509.
- LÄHDE, T., RÖNKKÖ, T., VIRTANEN, A., SCHUCK, T. J., PIRJOLA, L., HÄMERI, K., KULMALA, M., ARNOLD, F., ROTHE, D. JA KESKINEN, J. (2009).

- Heavy Duty Diesel Engine Exhaust Aerosol Particle and Ion Measurements. *Environmental Science & Technology*, 43, 163–168.
- MARICQ, M. M. (2006). On the electrical charge of motor vehicle exhaust particles. *Journal of Aerosol Science*, 37, 858–874.
- McMURRY, P. H. (2000). The History of Condensation Nucleus Counters. *Aerosol Science and Technology*, 33, 297–332.
- MIKKANEN, P., MOISIO, M., KESKINEN, J., RISTIMÄKI, J. JA MARJAMÄKI, M. (2000). Sampling method for particle measurements of vehicle exhaust. *Society of Automotive Engineers (SAE) Technical Paper 2001-01-0219*.
- MIRME, A. (1994). *Electrical Aerosol Spectrometry*. Väitöskirja, University of Trtu.
- PETZOLD, A., HASSELBACH, J., LAUER, P., BAUMANN, R., FRANKE, K., GURK, C., SCHLAGER, H. JA WEINGARTNER, E. (2008). Experimental studies on particle emissions from cruising ship, their characteristic properties, transformation and atmospheric lifetime in the marine boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2287–2403.
- QUILLEN, K., BENNET, M., VOLCKENS, J. JA STANGLMAIER, R. H. (2008). Characterization of Particulate Matter Emissions From a Four-Stroke, Lean-Burn, Natural Gas Engine. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 130, 447–453.
- RAIKO, R. (2002). Palamisen termodynaamiset perusteet. Teoksessa *Poltto ja palaminen*, toimittanut R. Raiko, J. Saastamoinen, M. Hupa ja I. Kurki-Suonio, ss. 31–59. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä.
- RISTOVSKI, Z. D., MORAWSKA, L., HITCHINDS, J., THOMAS, S., GREENAWAY, C. JA GILBERT, D. (2000). Particle Emissions from Compressed Natural Gas Engines. *Journal of Aerosol Science*, 31(4), 403–413.
- RÖNKKÖ, T., VIRTANEN, A., KANNOSTO, J., KESKINEN, J., LAPPI, M. JA PIRJOLA, L. (2007). Nucleation Mode Particles with a Nonvolatile Core in the Exhaust of a Heavy Duty Diesel Vehicle. *Environmental Science & Technology*, 41, 6384–6389.
- RÖNKKÖ, T., VIRTANEN, A., VAARASLAHTI, K., KESKINEN, J., PIRJOLA, L. JA LAPPI, M. (2006). Effect of dilution conditions and driving parameters on nucleation mode particles in diesel exhaust: Laboratory and on-road study. *Atmospheric Environment*, 40, 2893–2901.

- SAKURAI, H., TOBIAS, H., PARK, K., ZARLING, D., DOCHERTY, K. S., KITTELSON, D. B., MCMURRY, P. H. JA ZIEMANN, P. J. (2003). On-line measurements of diesel nanoparticle composition and volatility. *37*, 1199–1210.
- SCHMID, O., EIMER, B., HAGEN, D. E. JA WHITEFIELD, P. D. (2002). Investigation of Volatility Method for Measuring Aqueous Sulfuric Acid on Mixed Aerosols. *36*, 877–889.
- SGRO, L. A., SEMENTA, P., VAGLIECO, B. M., RUSCIANO, G. JA D’ANNA, A. (2012). Investigating the origin of nuclei particles in GDI engine exhaust. *159*, 1687–1692.
- SHI, J. P. JA HARRISON, R. M. (1999). Investigation of Ultrafine Particle Formation during Diesel Exhaust Dilution. *33*, 3730–3736.
- STETTLER, M. E. J., MIDGLEY, W. J. B., CEBON, D. JA BOIES, A. M. (2014). Nanoparticle emissions from heavy duty dual-fuel diesel and natural gas engines. Esitetty International Aerosol Conference 2014 -konferenssissa Busanissa Etelä-Koreassa.
- SUOMEN KAASUYHDISTYS (2010). Maakaasukäsikirja. Saatavissa: [http://www.maakaasu.fi/sites/default/files/pdf/kasikirja/kasikirja\\_20110307.pdf](http://www.maakaasu.fi/sites/default/files/pdf/kasikirja/kasikirja_20110307.pdf).
- TILASTOKESKUS (2014). Energian kokonaiskulutus. [WWW]. [viitattu 2.7.2014]. Saatavissa: [http://www.stat.fi/tup/suoluk/suoluk\\_energia.html](http://www.stat.fi/tup/suoluk/suoluk_energia.html).
- TSI (2001). *Model 3080-Series Electrostatic Classifiers. Tekniset tiedot.*
- TSI (2006). *Model 3090 Engine Exhaust Particle Sizer TM Spectrometer: Operation and Service Manual.*
- TSI (2012). *Aerosol neutralizers models 3012, 3012A, 3054, 3054A, 3077, 3077A, 348002. Tekniset tiedot.*
- TSI (2014). *Ultrafine Condensation Particle Counter Model 3776. Tekniset tiedot.*
- TURUNEN, R. JA NIEMI, S. (2002). Polttomoottorit. Teoksessa *Poltto ja palaminen*, toimittanut R. Raiko, J. Saastamoinen, M. Hupa ja I. Kurki-Suonio, ss. 585–624. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä.
- USHAKOV, S., VALLAND, H., NIELSEN, J. B. JA HENNIE, E. (2014). Effects of dilution conditions on diesel particle size distribution and filter mass measurements in case of marine fuels. *Fuel Processing Technology*, *118*, 244–253.

- VAARASLAHTI, K., VIRTANEN, A., RISTIMÄKI, J. JA KESKINEN, J. (2004). Nucleation Mode Formation in Heavy-Duty Diesel Exhaust with and without a Particulate Filter. *Environmental Science & Technology*, 38, 4884–4890.
- VANHANEN, J., MIKKILÄ, J., LEHTIPALO, K., SIPILÄ, M., MANNINEN, H. E., SIIVOLA, E., PETÄJÄ, T. JA KULMALA, M. (2011). Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection. *Aerosol Science and Technology*, 45, 533–542.
- WANG, S. C. JA FLAGAN, R. C. (1990). Scanning Electrical Mobility Spectrometer. *Aerosol Science and Technology*, 13, 230–240.
- WIEDENSOHLER, A. (1988). An Approximation of the Bipolar Charge Distribution for Particles in the Submicron Size Range. *Journal of Aerosol Science*, 19, 387–389.
- WIEDENSOHLER, A. JA FISSAN, H. J. (1991). Bipolar Charge Distributions of Aerosol Particles in High-Purity Argon and Nitrogen. *Aerosol Science and Technology*, 14, 358–364.
- WOODYARD, D. (2009). *Pounder's Marine Diesel Engines and Gas Turbines*. Elsevier, 8 painos.
- YU, H., MCGRAW, R. JA LEE, S.-H. (2012). Effects of amines on formation of sub-3 nm particles and their subsequent growth. *Geophysical Research Letters*, 39.